

Use of hydroxyl-groups containing phosphinates as flame retardant and in the preparation of flame retardants that can be used to be built into polymer resins, the phosphinates containing organic groups that can be polymerized prepared in this way as well as the flame retardant polymer resins

Publication number:	DE10359269
Publication date:	2005-07-14
Inventor:	BAUER MONIKA (DE)
Applicant:	FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Classification:	
- International:	C08F8/40; C08G18/38; C08K5/5313; C08FB/00; C08G18/00; C08K5/00; (IPC1-7): C07F9/547; C07F9/38; C07F9/6571; C08F220/10; C08F230/02; C08G18/38; C08K5/5313; C08L85/02; C09D5/18; C09K21/12
- European:	C08F8/40; C08G18/38K2; C08K5/5313
Application number:	DE20031059269 20031217
Priority number(s):	DE20031059269 20031217

Also published

as:

 EP1544227 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE10359269

Abstract of corresponding document: EP1544227

Phosphinates containing hydroxyl groups are used for the production of polymerisable phosphinates or as components of polymers into which they are bonded by esterification of free hydroxyl groups or conversion of these groups into urethane groups. - The use of phosphinates of formula (I) for the production of polymerisable phosphinates of formula ((R1O)(R2)P(O)(CHR3)m-CR5(OR asterisk))nR4 (V) or as components of polymers in which ((R1O)(R2)P(O)(CHR3)m-CR5(OH))nR4 (I) is bound into the polymer by esterification of free hydroxy groups or by conversion of these groups into urethane groups. - R1, R2 = optionally substituted alkyl, aryl, aralkyl, alkylaryl or alkylaryalkyl, preferably with 1-20C; - R3, R5 = H or groups as listed for R1/R2; - R4 = H or an organic residue with at least one carbon, which is substituted with n phosphorus-containing residues and optionally other substituents (if R4 contains more than 1 carbon, adjacent C atoms may be separated by O, S or amino groups); - m = 0 or 1; - n = 1-6; - OR asterisk = a residue containing an ester or urethane group which can be bound into an organic polymer. - if n is more than 1, R4 is not H and (I) is used for the production of (V) as above. - Independent claims are also included for: - (1) phosphinates of formula (V); - (2) copolymers obtained by the copolymerisation of (I) with other monomers, oligomers or polymers; - (3) cyanate, polyurethane or polyester resins obtained from (I); - (4) addition or condensation polymers obtained by using (V); - (5) a method for the production of compounds of formula ((R1O)(R2)P(O)(CHR3)m-CR5(-O(O)C-R asterisk asterisk)nR4 (VII) by esterification of (I) with carboxylic acids of formula R asterisk asterisk COOH; - (6) a method for the production of compounds of formula ((R1O)(R2)P(O)(CHR3)m-CR5(-O-R asterisk asterisk)nR4 (VIII) by reacting (I) with an alkali metal and then reacting the resulting metal alcoholate with a halide of formula R asterisk asterisk Hal; - (7) a method for the production of compounds of formula ((R1O)(R2)P(O)(CHR3)m-CR5(-O(O)C-NH-R asterisk asterisk)nR4 (X) by reacting (I) with isocyanates of formula R asterisk asterisk NCO; - R asterisk asterisk = as for R asterisk asterisk NCO; - Hal = Cl, Br or I.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 59 269 A1 2005.07.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 59 269.5

(22) Anmeldetag: 17.12.2003

(43) Offenlegungstag: 14.07.2005

(51) Int Cl. 7: C07F 9/547

C09D 5/18, C09K 21/12, C08K 5/5313,
C08L 85/02, C07F 9/38, C07F 9/6571,
C08F 220/10, C08F 230/02, C08G 18/38

(71) Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE

(74) Vertreter:

Leonhard Olgemöller Fricke, 80331 München

(72) Erfinder:

Bauer, Monika, Prof. Dr., 12435 Berlin, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 19 095 A1

EP 10 90 922 A2

EP 07 99 847 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verwendung hydroxylgruppenhaltiger Phosphinate als und zur Herstellung von Flammenschutz-
mitteln, die sich zur Einbindung in Polymerharze eignen, damit hergestellte neue Phosphinate mit organisch
polymerisierbaren Gruppen sowie flammgeschützte Polymerharze**

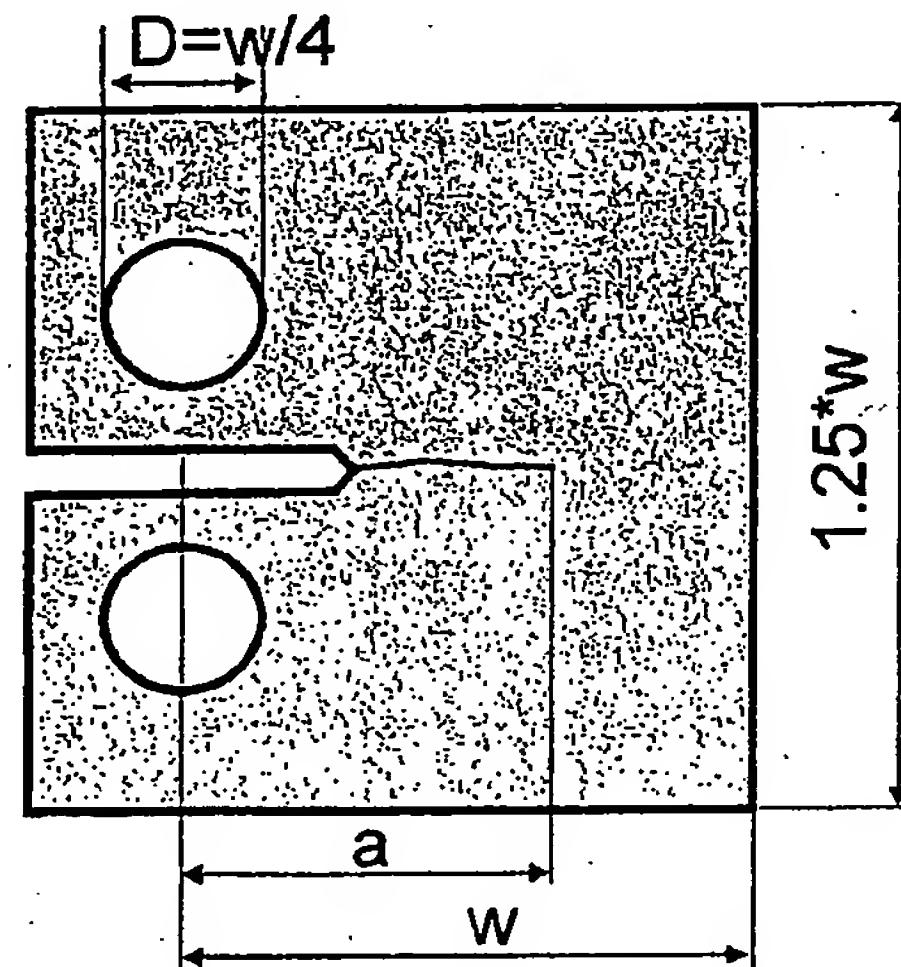
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft
die Verwendung von Phosphinaten der Formel (I)

$[(R^1O)(R^2P(O)-(CHR^3)_m-CR^5(OH)]_nR^4$,

worin R¹ und R² unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, R³ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, R⁴ Wasserstoff oder ein organischer Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom darstellt, der n-fach mit dem phosphorhaltigen Rest substituiert ist und ggf. weitere Substituenten trägt, wobei im Rest R⁴ dann, wenn er mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, benachbarte Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Aminogruppen unterbrochen sein können, m gleich 0 oder 1 ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei dann, wenn n mehr als 1 ist, R⁴ nicht Wasserstoff sein darf; (a) zur Herstellung von flammhemmenden, polymerisierbaren Phosphinaten der Formel (V):

$[(R^1O)(R^2P(O)-(CHR^3)_m-CR^5(OR^*)]_nR^4$,

worin OR* ein eine Estergruppe, eine Ethergruppe oder eine Urethangruppe enthaltender und über diese Gruppe an den Rest des Moleküls gekoppelter, in ein organisches Polymer einbindbarer Rest ist und die übrigen Reste und Indices wie für Formel (I) definiert sind, oder (b) als ...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung insbesondere hydroxylierter Phosphinate zur Herstellung von als Flammenschutzmittel geeigneten Derivaten mit organisch polymerisierbaren Gruppen, mit denen sie kovalent in Polymere einbaubar bzw. einpolymerisierbar sind, sowie zur unmittelbaren Herstellung von flammgeschützten Polymeren durch direktes Copolymerisieren dieser hydroxylierten Phosphinate mit entsprechenden Comonomeren oder Oligomeren bzw. durch deren Einpolymerisieren in entsprechende Polymermasse, wobei flammfeste und ggf. bruchzähe Polymere entstehen.

[0002] Phosphinsäurederivate (Phosphinate), deren Molekül eine organisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, sind bekannt. Solche Verbindungen werden z.B. gemäß US 4,222,780 als Kleber für menschliche harte Gewebe wie Zähne oder Knochen eingesetzt. Aus der DE 197 46 708 C2 sind hydrolysestabile und polymerisierbare Acrylphosphonsäuren bekannt, die in wässriger Lösung hydrolysestabil sind und sich daher vor allem für Dentalmaterialien eignen. Sie sind nur sehr umständlich herstellbar. In der EP 1 090 922 A2 werden Derivate von 1:9,10-Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO) vorgeschlagen, die ebenfalls Doppelbindungen enthalten können. Allerdings findet sich in dieser Druckschrift kein Hinweis darauf, wie man zu solchen Verbindungen gelangen könnte. Des weiteren beschreibt die DE 199 18 984 A1 Dentalwerkstoffe mit polymerisierbaren Phosphonsäuren, die sich sehr gut als Zahnpfüllmaterialien eignen. Es handelt sich dabei um (Meth-)Acrylsäurephosphonsäurealkylester, die sich dadurch herstellen lassen, dass Phosphorsäuredialkylester mit doppelbindungshaltigen Ethern zu Monoalkylphosphonsäureestern umgesetzt werden, die, ggf. nach Hydrolyse, mit (Meth-)Acrylsäurechlorid zur Reaktion gebracht werden. Die Produkte werden anschließend einer Hydrolyse unterworfen. Dieser Herstellungsweg ist äußerst mühsam. Auch ist anzumerken, dass Phosphonsäurederivate weniger hydrolysestabil als Phosphinsäurederivate sind.

[0003] Ein in der Vergangenheit sehr häufig eingesetztes Flammenschutzmittel für organische Polymere ist Decabromdiphenylether (DBDE). Seiner Verwendung stehen jedoch nicht nur ökologische Bedenken entgegen; auch seine UV-Stabilität lässt zu wünschen übrig. So verliert DBDE unter Sonneneinstrahlung einen Teil seiner Bromatome, was seine flammhemmende Wirkung verringert (Inez Hua et al., Environ. Toxicol. Chem. 22, 793 (2003)). Es ist auch seit langem bekannt, Phosphorverbindungen als Flammenschutzmittel einzusetzen. Das japanische Abstract mit der Veröffentlichungsnummer 09124668 beschreibt die Herstellung einer Mischung verschiedener Methacrylsäureester einer Phosphinylpropionsäure durch Umesterung des entsprechenden Phosphinylpropionsäuremethylesters mit Hydroxyethylmethacrylat. Diese Methacrylsäurederivate können als Flammenschutzmittel in entsprechende Harze einpolymerisiert werden und bluten nicht aus. Zwar sind diese Flammenschutzmittel durch die kovalente Einbindung relativ homogen verteilt und können im Harz nicht diffundieren; sie enthalten jedoch einen nur relativ geringen Phosphoranteil. Die erzielbare Flammenschutzwirkung ist der gewichtsmäßigen Menge an Phosphor allerdings direkt proportional, so dass die Bereitstellung von Molekülen mit höheren Gewichtsanteilen Phosphor wünschenswert wäre.

Aufgabenstellung

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen verbesserten Flammenschutz für organische Polymere bereitzustellen, und zwar durch Verbindungen, die einen hohen Phosphoranteil besitzen und je nach Bedarf entweder mit organischen, polymerisierbaren Gruppen aufweisenden Monomeren oder Oligomeren umsetzbar sind, die ihrerseits als Flammenschutzmittel mit Comonomeren oder -oligomeren zu den genannten organischen Polymeren polymerisierbar sind, oder aber direkt in entsprechende Polymere einpolymerisierbar sind. In spezifischen Ausgestaltungen der Erfindung lassen sich mit diesen Verbindungen nicht nur ein besserer Flammenschutz, sondern auch andere Eigenschaften der damit erhaltenen organischen Polymere erzielen. Die erfindungsgemäß erzeugten Verbindungen sowie die daraus gewonnenen polymerisierbaren Produkte sollen eine nur geringe Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen. Die organisch reaktive Gruppe sollte eine relativ große Nähe zum Phosphoratom aufweisen, damit relativ kurzkettige Produkte mit relativ hohem Phosphorgehalt hergestellt werden können. In einer spezifischen Ausgestaltung der Erfindung sollen organisch polymerisierbare Produkte zur Verfügung gestellt werden, mit denen sich elektronenstrahl-härtbare Reaktivharze erzeugen lassen, die nach Härtung bruchzähe und flammfeste Polymere ergeben.

[0005] Diese Aufgabe wird durch den Vorschlag gelöst, Hydroxygruppen enthaltende Phosphinate der allgemeinen Formel (I)



worin

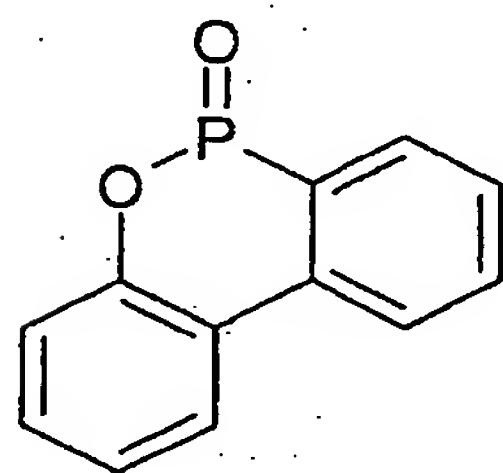
R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen,

R^3 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

R^4 Wasserstoff oder ein organischer Rest mit mindestens einem und vorzugsweise bis zu etwa 40 bis 50 Kohlenstoffatomen darstellt, der n -fach mit dem phosphorhaltigen Rest substituiert ist und ggf. weitere Substituenten trägt, wobei im Rest R^4 dann, wenn er mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, benachbarte Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Aminogruppen unterbrochen sein können, m gleich 0 oder 1 ist und

n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei dann, wenn n mehr als 1 ist, R^4 nicht Wasserstoff sein darf, als Verbindungen einzusetzen, die diesen Flammschutz direkt oder indirekt verleihen können, und zwar dadurch, dass sie entweder direkt in entsprechende Polymere eingebaut werden, oder aber dadurch, dass mit ihrer Hilfe neue Verbindungen synthetisiert werden, die gewünschte polymerisierbare Gruppen tragen, mit denen sie sich in entsprechende Polymere einarbeiten lassen. Hydroxygruppen sind gut geeignet, um als Kopplungsgruppen gewünschte Reste in Verbindungen einzuführen, die solche organisch polymerisierbare Gruppen tragen und daher in organisch Polymere eingebunden werden können, z.B. über Esterbindungen mit organischen Säuregruppen. Außerdem lassen sie sich über Veresterungsreaktionen oder dgl. direkt in Polymere einbinden. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Hydroxyphosphinate zeichnen sich dadurch aus, dass sie nur ein oder zwei Kohlenstoffatome zwischen dieser Kopplungsgruppe und dem Phosphoratom enthalten und damit einen hohen Phosphor-Gewichtsanteil besitzen können, was die Flammschutzwirkung verbessert.

[0006] Die Reste R^1 und R^2 können gegebenenfalls Heteroatome wie Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Halogene oder metallorganische Fragmente enthalten. Vorzugsweise enthält mindestens einer dieser beiden Reste einen Arylrest oder ist eine Phenylgruppe. Stärker bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen die Kohlenstoffatome der Reste R^1 und R^2 miteinander verbunden sind, beispielsweise unter Bildung eines Oxaphosphaphenanthren-, -hexan- oder -benzolsystems. Ganz bevorzugt handelt es sich bei dem Rest $(R^1O)(R^2)P(O)$ um ein Derivat von 1:9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO), wobei der Rest

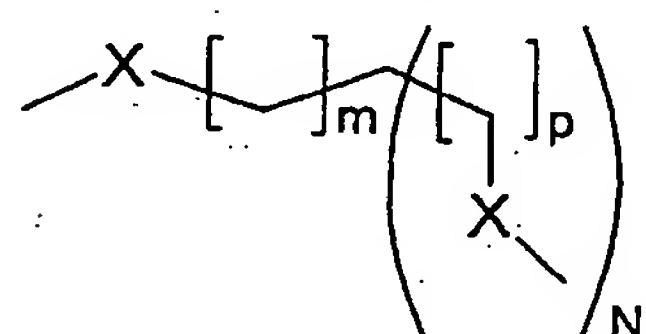


1

über eine freie Valenz am Phosphor an den Molekülteil $-(CHR^3)_m-CH(OH)]_nR^4$ gebunden ist. DOPO ist eine nicht-toxische, Langzeit-lagerstabile Substanz.

[0007] R^3 ist vorzugsweise Wasserstoff.

[0008] R^4 enthält vorzugsweise eine oder mehrere Ether- oder Thioethergruppe(n) oder sekundäre Aminogruppe(n). In spezifischen Ausgestaltungen weist R^4 Strukturelemente auf, die sich von C_2-C_6 -Alkandiolen, der Trimethylolpropangruppe, der Pentaerythritgruppe, der Glycerolstruktur oder einem Cyclohexandimethanol oder von den entsprechenden Aminverbindungen ableiten. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung weist R^4 als Strukturelement eine Bisphenol-A-Gruppe auf. R^4 kann geradkettige, verzweigt-kettige, cyclische, aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Gruppen aufweisen, welche weiterhin metallorganische Fragmente enthalten können (z.B. Ferrocenylfragmente, Si-, Al-, Ti-organische Reste). Beispielhaft seien angeführt: Methoxyalkyl, (Anzahl der Methoxygruppen 1-10, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; C=Alkyl 1-40) Methoxyaryl, (Anzahl der Methoxygruppen 1-10, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; C-Aryl 1-40) Methoxyalkylaryl, (Anzahl der Methoxygruppen 1-10, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; C-Alkyl-Aryl 1-40)



$X = NH, O, S$
 $m, p = Alkyl-, Aryl-, Heteroalkyl-,$
 $Heteroaryl-, etc. mit C = 0 - 40$

$N = 0 - 10$

n ist vorzugsweise größer 1 und besonders bevorzugt 2, 3 oder 4.

[0009] Besonders günstige Phosphinate der vorliegenden Erfindung besitzen relativ leichte Substituenten, wodurch der relative Phosphoranteil steigt. Es ist deshalb bevorzugt, dass m null ist und dass R³ Wasserstoff ist. Außerdem ist es unter diesem Aspekt bevorzugt, dass R⁴ pro n phosphorhaltigem Substituenten eine möglichst geringe Anzahl von C-Atomen enthält, z.B. nicht mehr als 9, vorzugsweise nicht mehr als 5 oder sogar 3 C-Atome, wodurch der relative Phosphoranteil steigt.

[0010] Die Phosphinate der Formel (I) lassen sich auf mehreren Wegen darstellen. Einige davon sind bereits in der Literatur beschrieben.

[0011] Beispielsweise reagieren Glycidylether- oder Glycidylamingruppen tragende Verbindungen mit Phosphinsäureerivaten insbesondere in Gegenwart von Triethanolamin (TMA) unter Öffnung des Dreirings zu den entsprechenden Phosphinsäurealkoholen. So werden durch Umsetzung von n mol Phosphin der allgemeinen Formel (II)

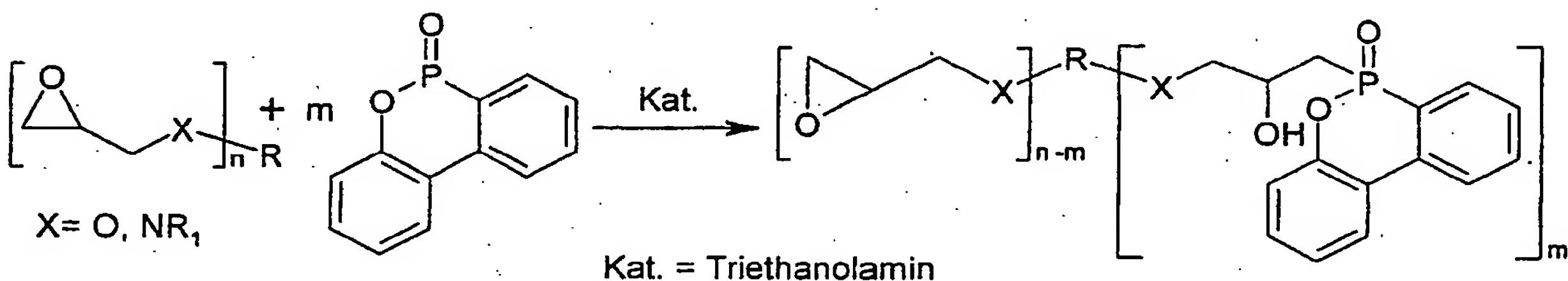


mit einem Epoxid der Formel (III)

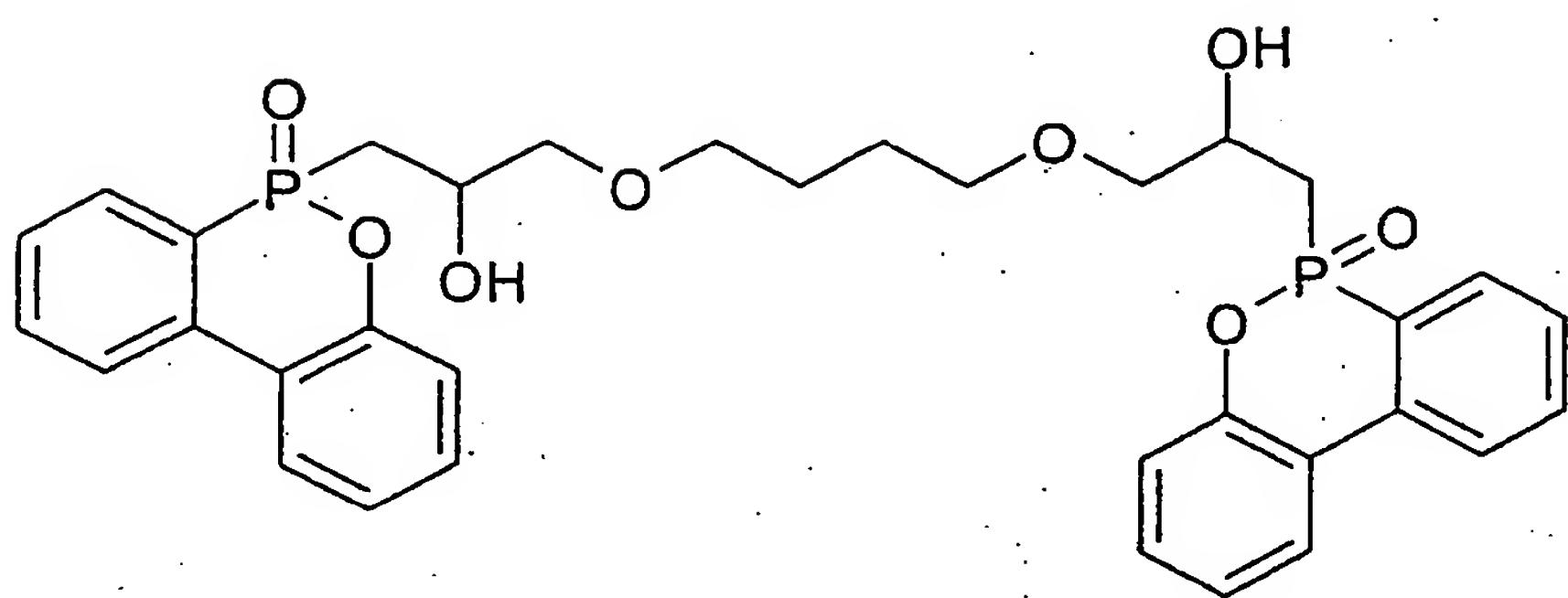


worin die Reste und Indices die oben für Formel (I) angegebene Bedeutung haben, Phosphinate der Formel (I) erhalten, worin R⁵ Wasserstoff bedeutet und m gleich 1 ist.

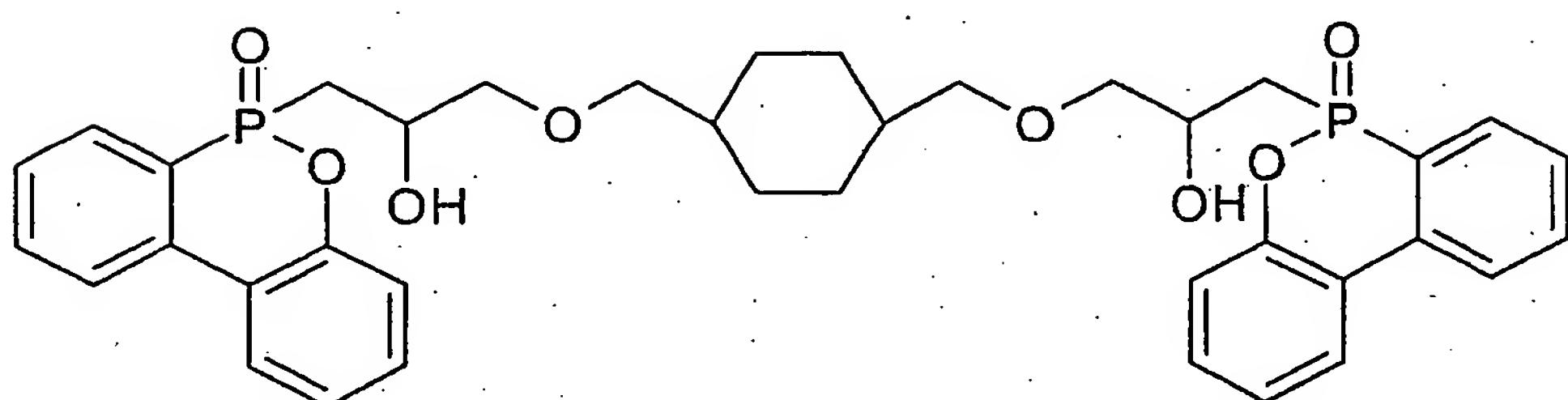
[0012] Diese Reaktion sei anhand der Umsetzung von DOPO mit einem Epoxid mit n Epoxidgruppen nachstehend beispielhaft dargestellt:



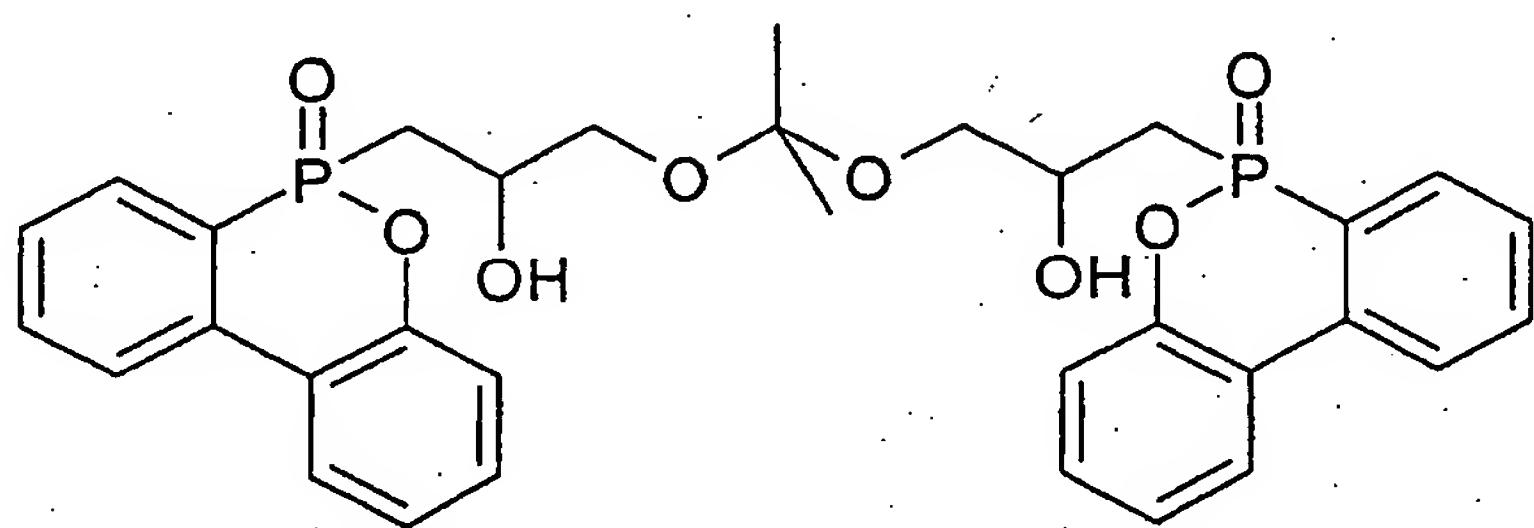
[0013] Beispielhaft seien nachstehend einige Verbindungen der Formel (I) angegeben:



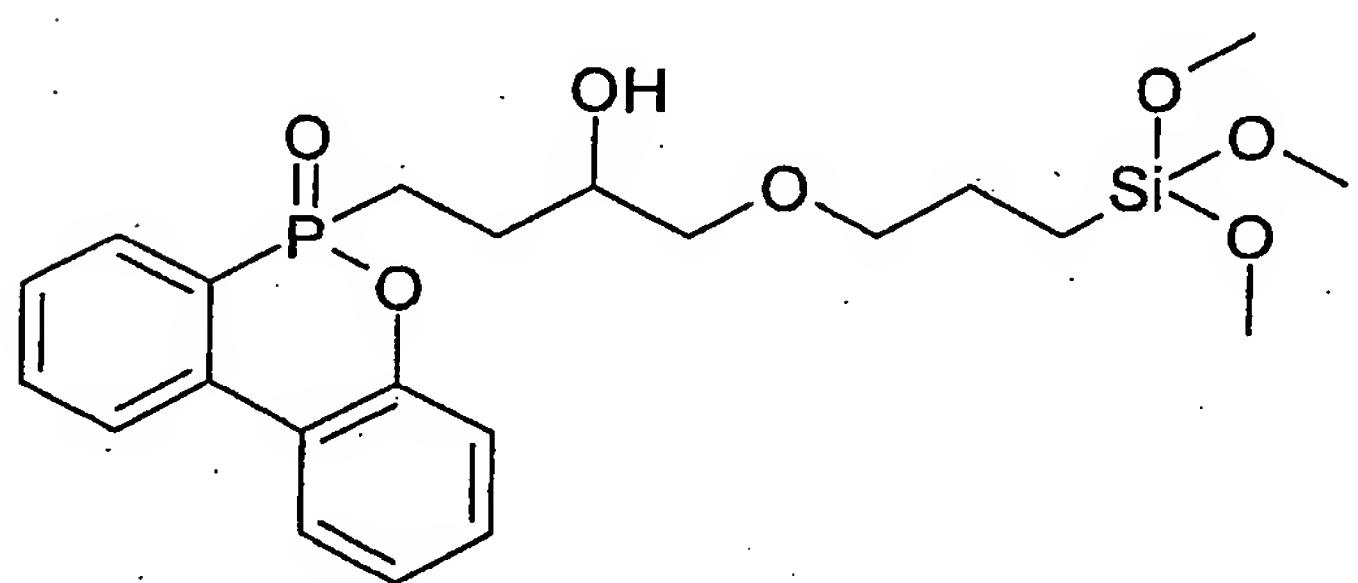
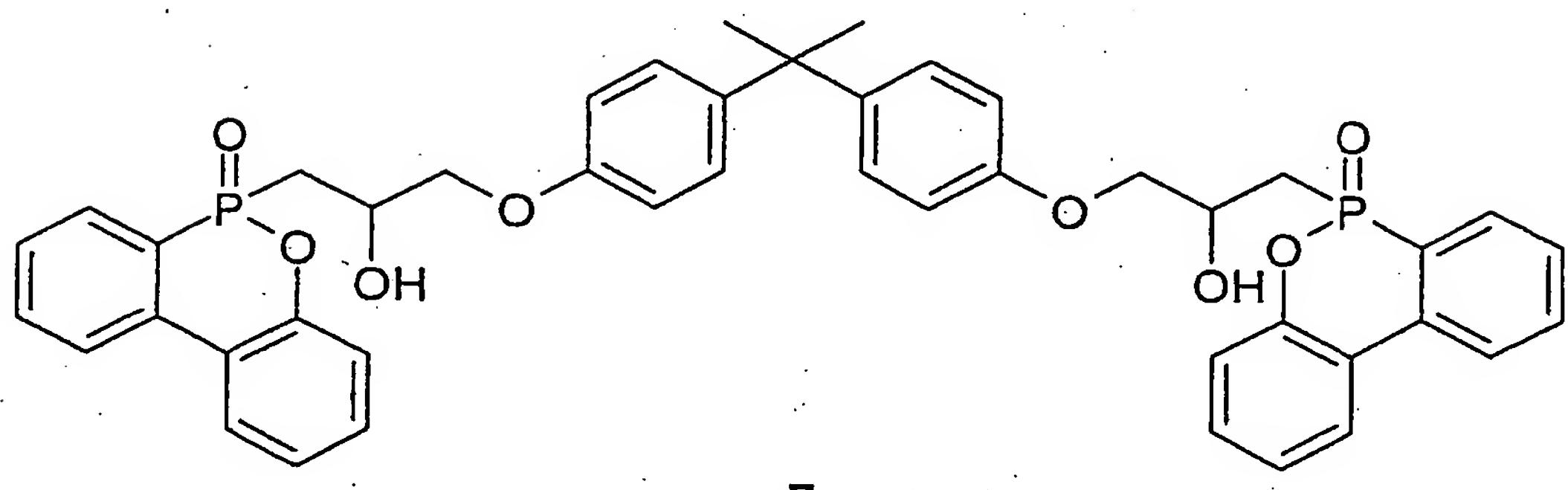
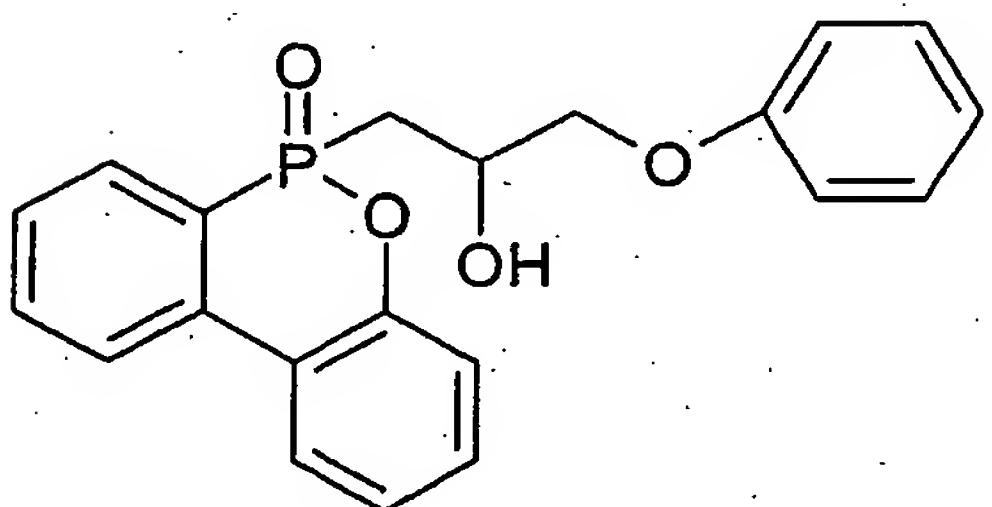
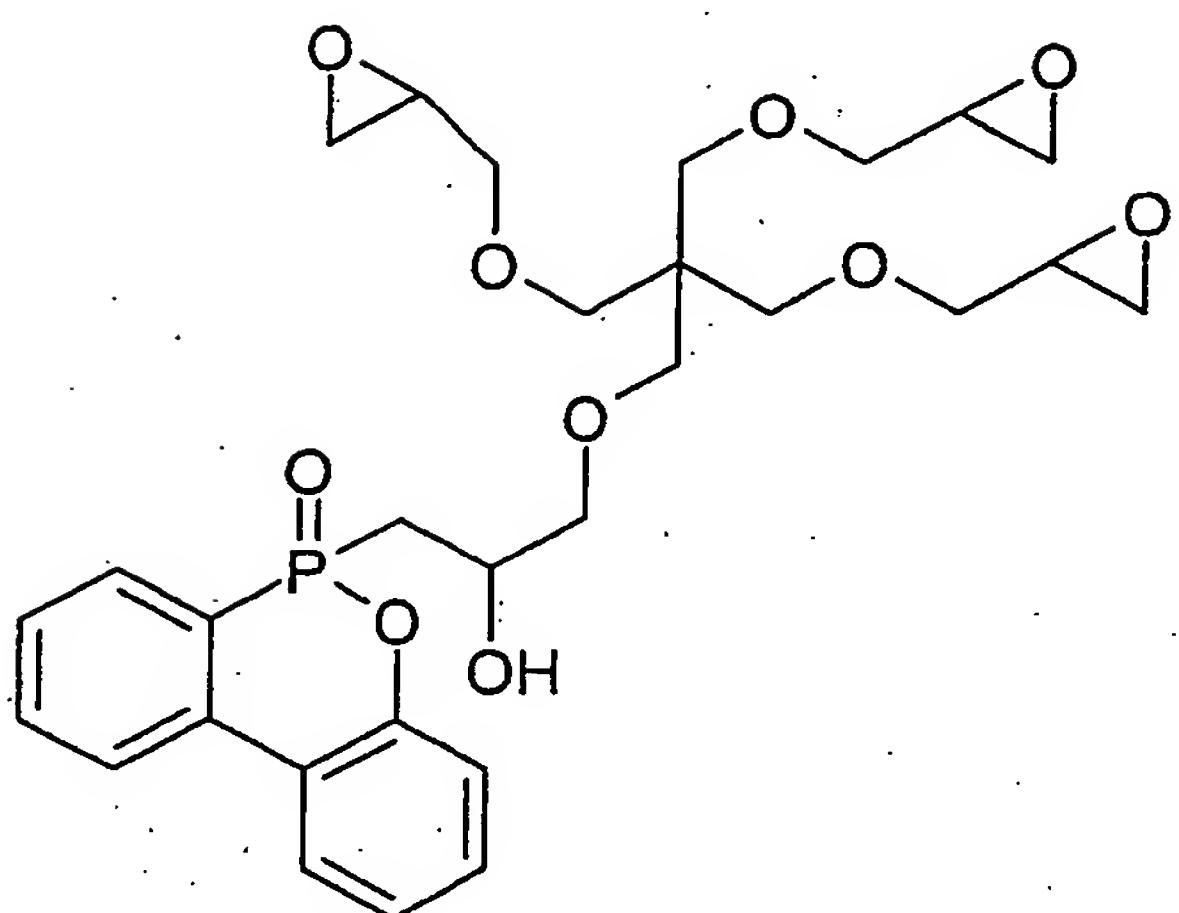
2



3



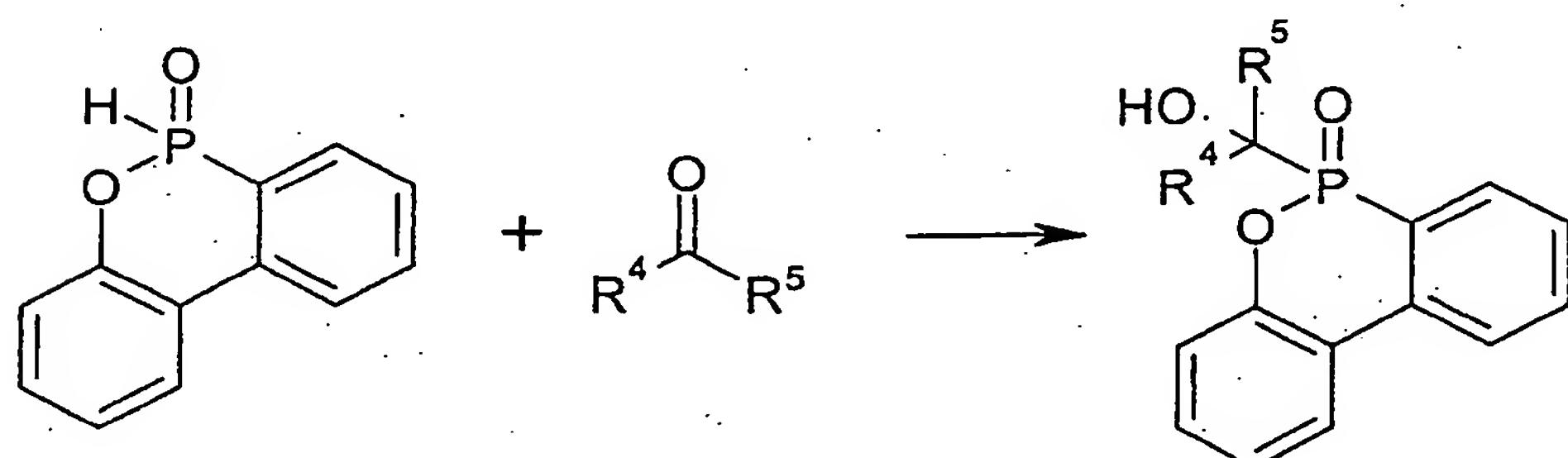
4



[0014] Verbindung 7 ist in der Literatur bereits beschrieben worden (C. S. Wang, C. H. Lin, J. Polym. Sci. A:

Polym. Chem., 1999, 37, 3903–3909). Weiterhin findet sich in der JP-Anmeldung (JP Pat. Kokai 10-7766, 1998) eine Darstellung der Umsetzung mit reinem Oxiran und DOPO. Ähnliche Alkoholsysteme sind beschrieben bei: C. H. Lin, C. S. Wang Polymer, 2001, 42, 1869–1878 und bei M. J. Alcon, M. A. Espinosa, V. Cadiz Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1265–1271.

[0015] Phosphinsäurederivate reagieren auch mit Aldehyden und Ketonen nach folgenden Schema.



[0016] In einer zweiten Variante werden dementsprechend Phosphinsäurederivate der Formel (II)



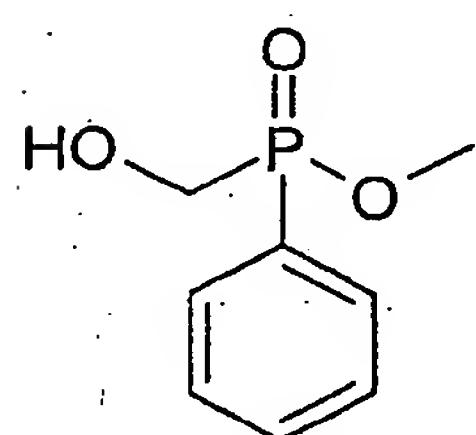
mit einem Aldehyd oder Keton (IV)



umgesetzt; worin R^4 und R^5 wie für Formel (I) angegeben und insbesondere Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit vorzugsweise nicht mehr als 4 Kohlenstoffatomen sind, unter der Bedingung, dass R^4 und R^5 nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können, und die übrigen Reste die für Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen, wobei man Phosphinate der Formel (I) erhält, worin m null ist.

[0017] Das Prinzip dieser Umsetzung von DOPO mit Ketonen ist bekannt. Es wurde von Y. L. Liu in J. Appl. Polym. Science, 2002, 83, 1697–1701, beschrieben. Die Umsetzung von DOPO mit Paraformaldehyd (Polyoxymethylen) ist ebenfalls bekannt; sie wurde beschrieben in der folgenden Literatur: J.-Y. Shieh, C.-S. Wang, Polymer 42, 2001, 7617–7625.

[0018] Mit dieser Umsetzung lässt sich zum Beispiel eine Gruppe von Verbindungen mit der nachstehenden Struktureinheit erhalten:



21

[0019] Die so erhältlichen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich gegenüber denjenigen mit m gleich 1 durch eine höhere Flammeschutzeffizienz aus, da sie bei vergleichbarer Molekülstruktur einen höheren Phosphorgehalt besitzen.

[0020] Aus Phosphinaten der Formel (I) lassen sich erfindungsgemäß Phosphinate der Formel (V)



herstellen, worin OR^* ein eine Estergruppe oder eine Urethangruppe enthaltender und über diese Gruppe an den Rest des Moleküls gekoppelter, in ein organisches Polymer einbindbarer Rest ist und die übrigen Reste und Indices die gleiche Bedeutung wie für Formel (I) besitzen. Unter organischer Einbindbarkeit soll dabei sowohl eine radikalische Polymerisation als auch eine Polymerisation mit ionischem Mechanismus wie Ester- oder Amidbildung verstanden werden.

[0021] Die Einbindbarkeit von OR^* in organische Polymere resultiert vorzugsweise aus dem Vorhandensein

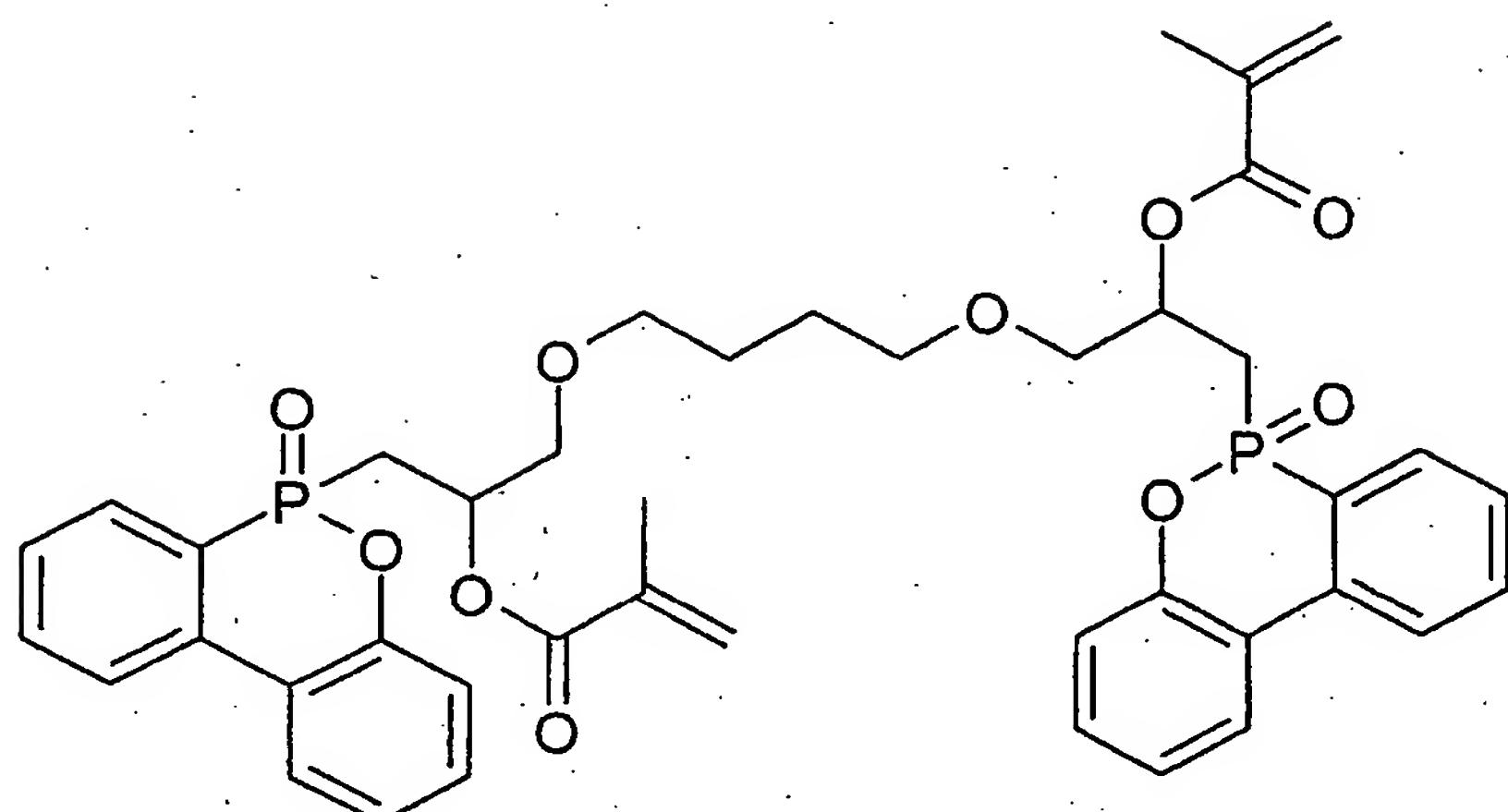
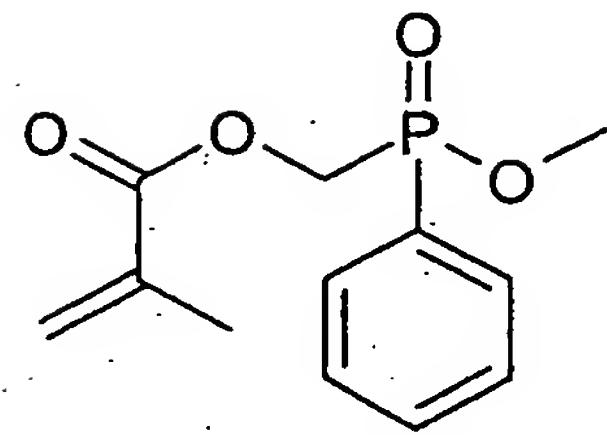
von polyaddierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen, insbesondere (Meth)Acrylatgruppen oder anderen über Doppelbindungen polymerisierbaren Gruppen, insbesondere Michaelsystemen, die in (Meth)Acrylharze eingearbeitet werden können, von Hydroxyl- und insbesondere Carboxylgruppen, die ein Einkondensieren in Polyesterharze gestatten, oder von Silangruppen, die eine Einbindung in siliconbasierte Reaktivharze ermöglichen.

[0022] Die Herstellung von Verbindungen der Formel (V), worin OR* eine (Meth)Acrylatgruppe umfasst, gelingt sehr elegant und bequem durch Umsetzung eines aktivierten Derivates der (Meth)Acrylsäure selbst, z.B. mit (Meth)Acrylsäurechlorid, vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Katalysators wie Triethylamin. Man erhält Verbindungen der Formel (VI)

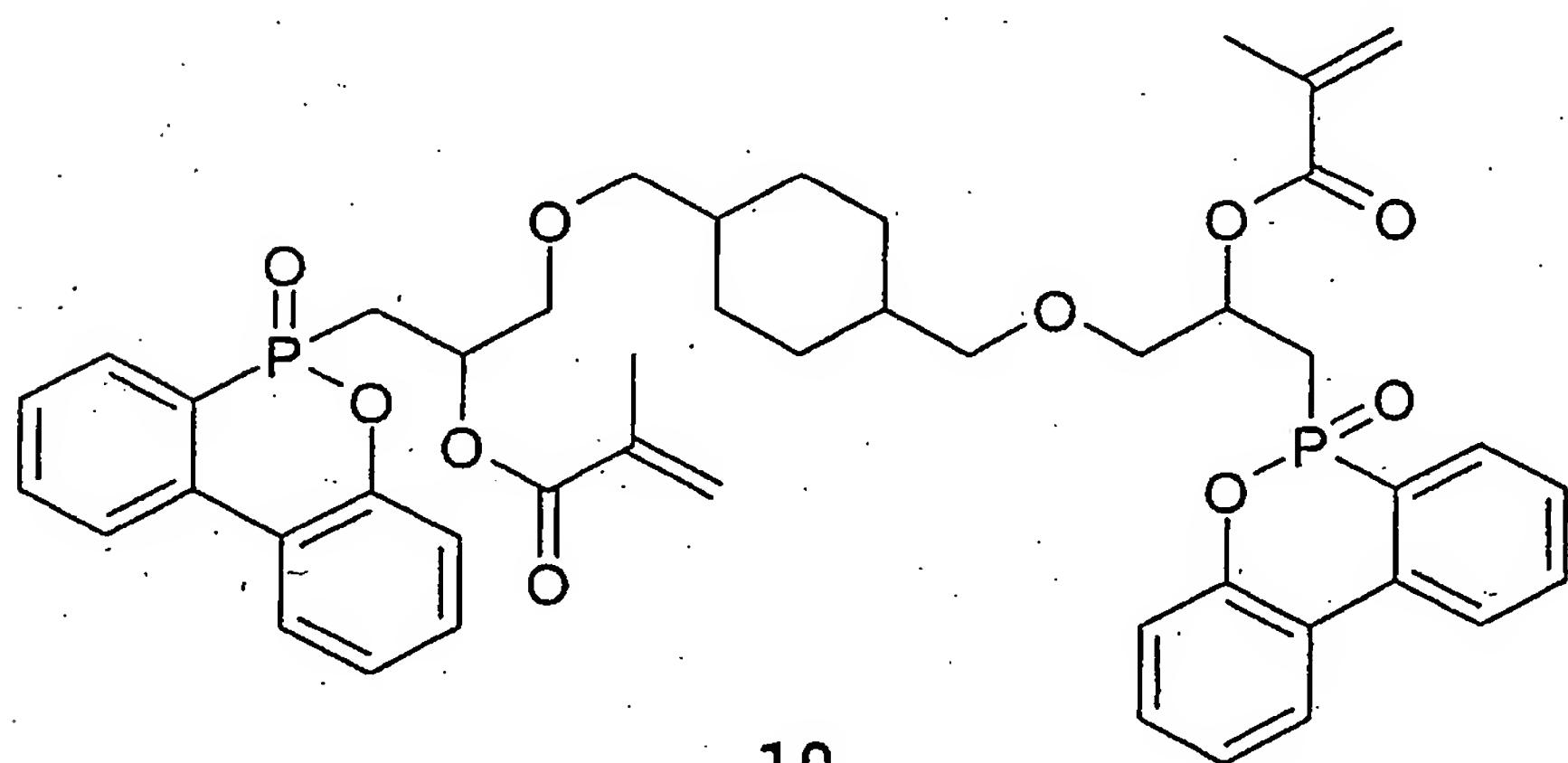


mit R⁶ gleich Wasserstoff oder Methyl, wobei die übrigen Reste und Indices die für Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

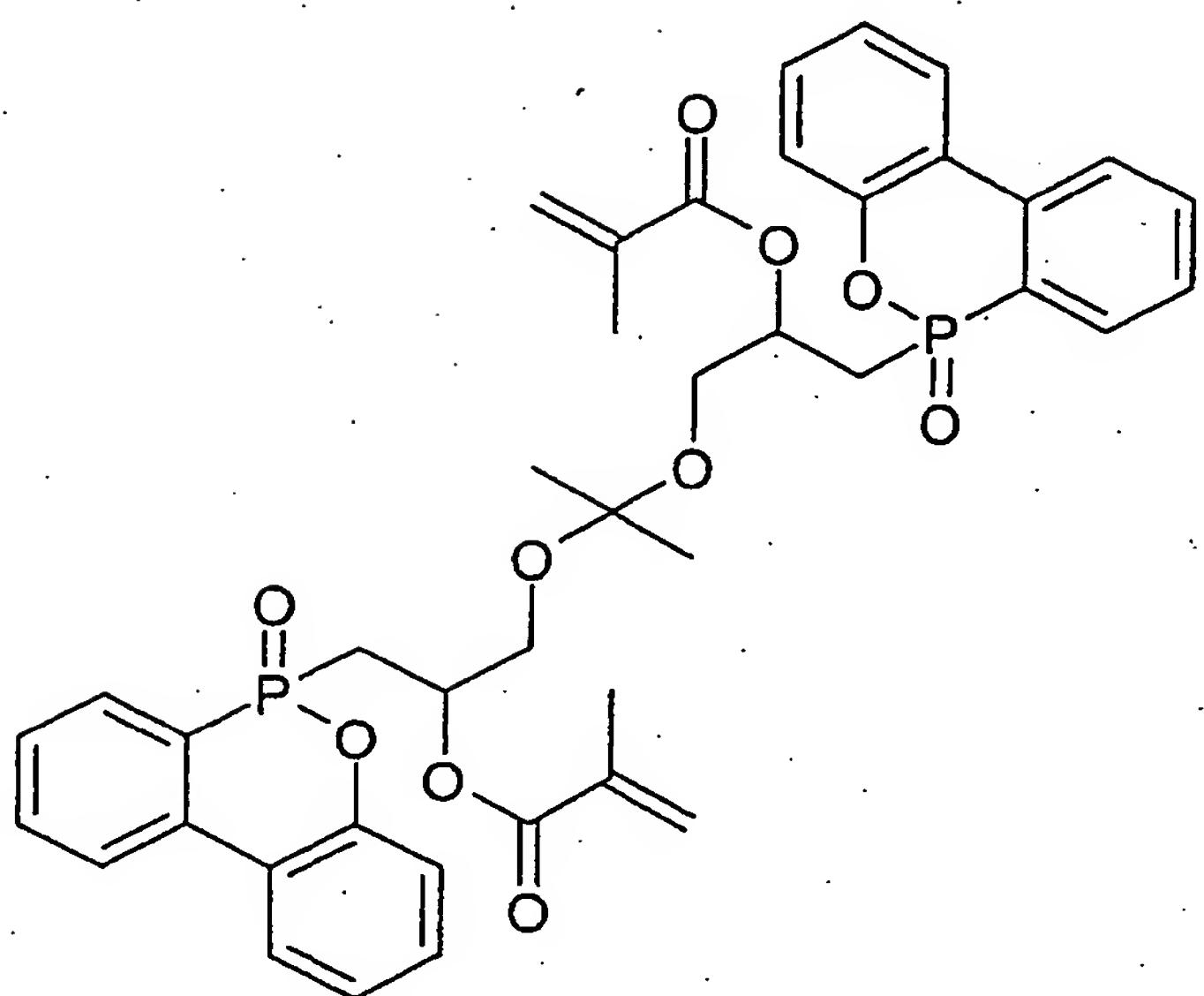
[0023] Beispielhaft seien nachstehende Verbindungen der Formel (VI) aufgezeigt:



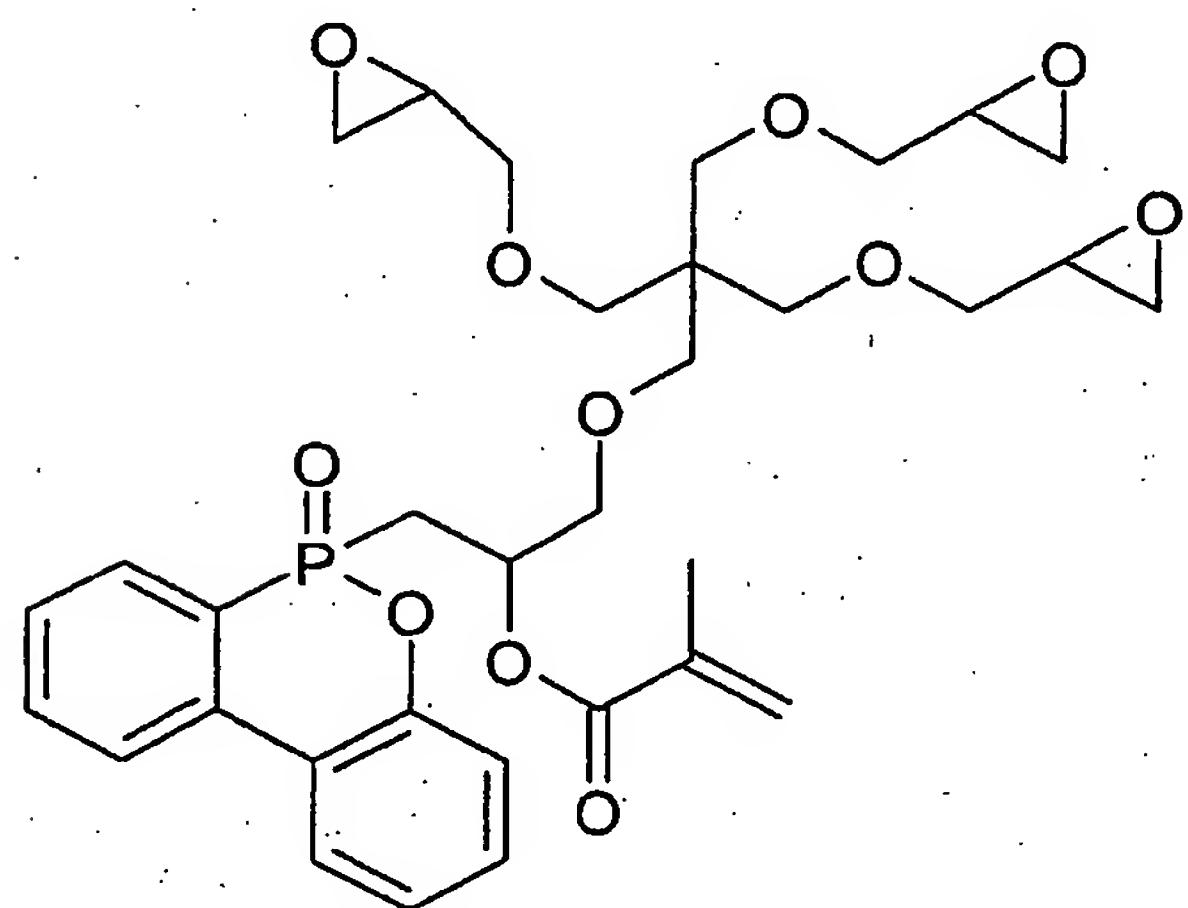
9



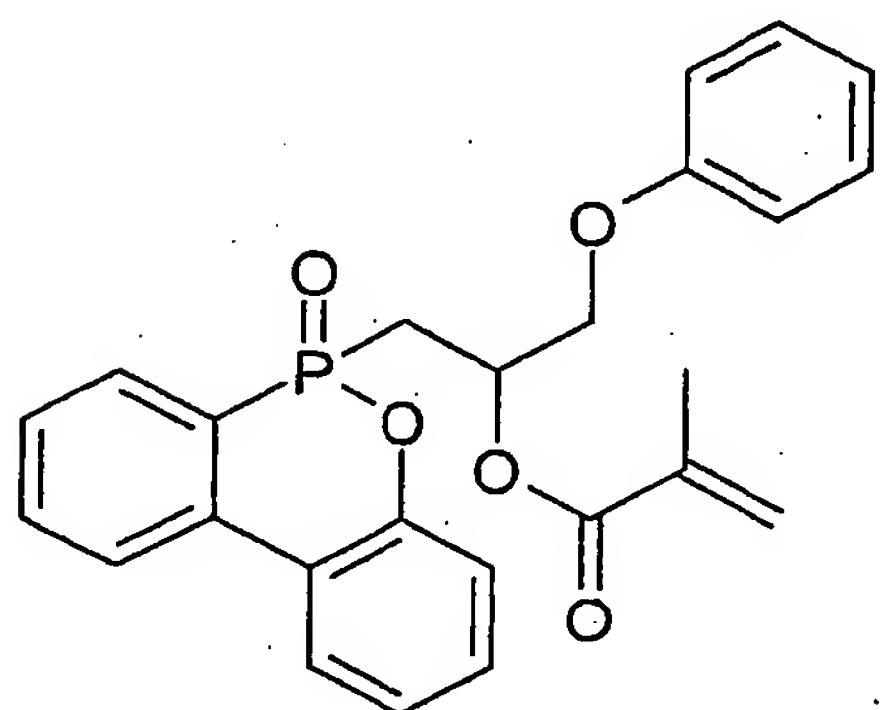
10



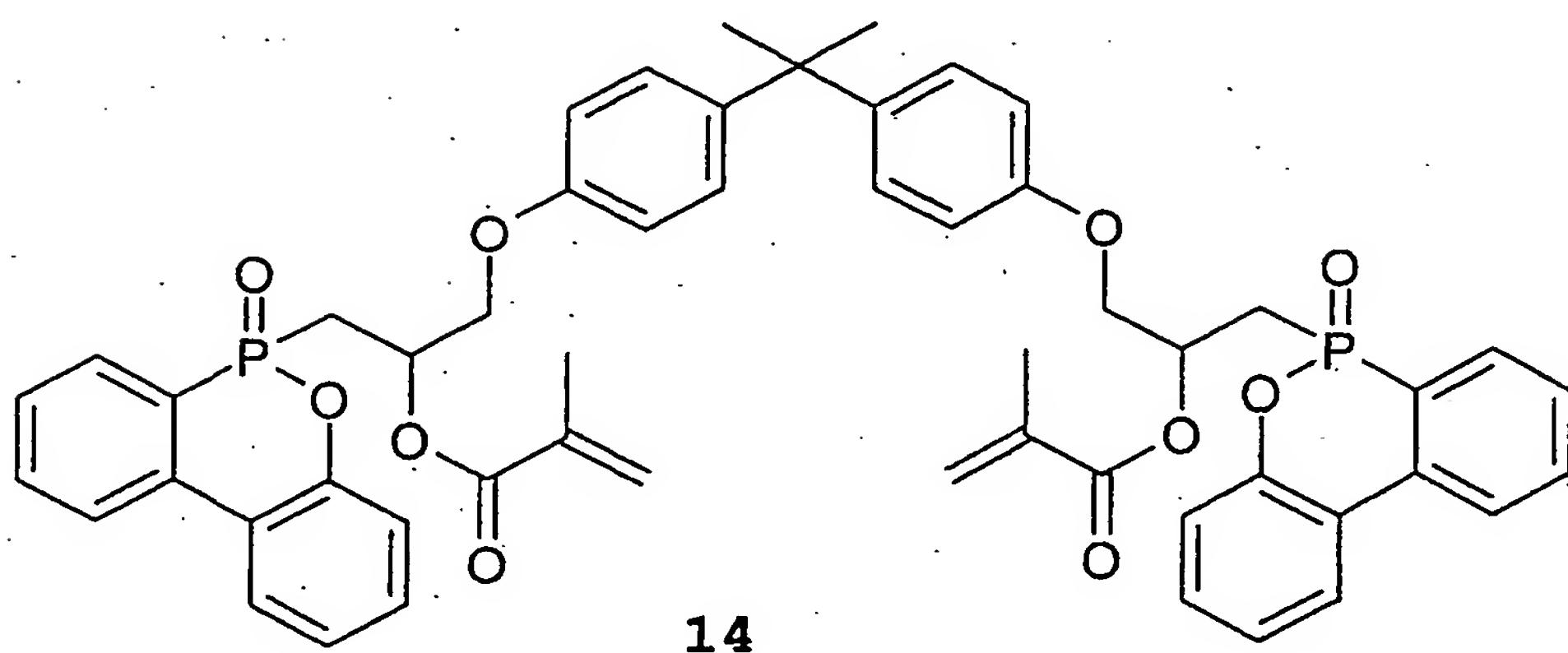
11



12

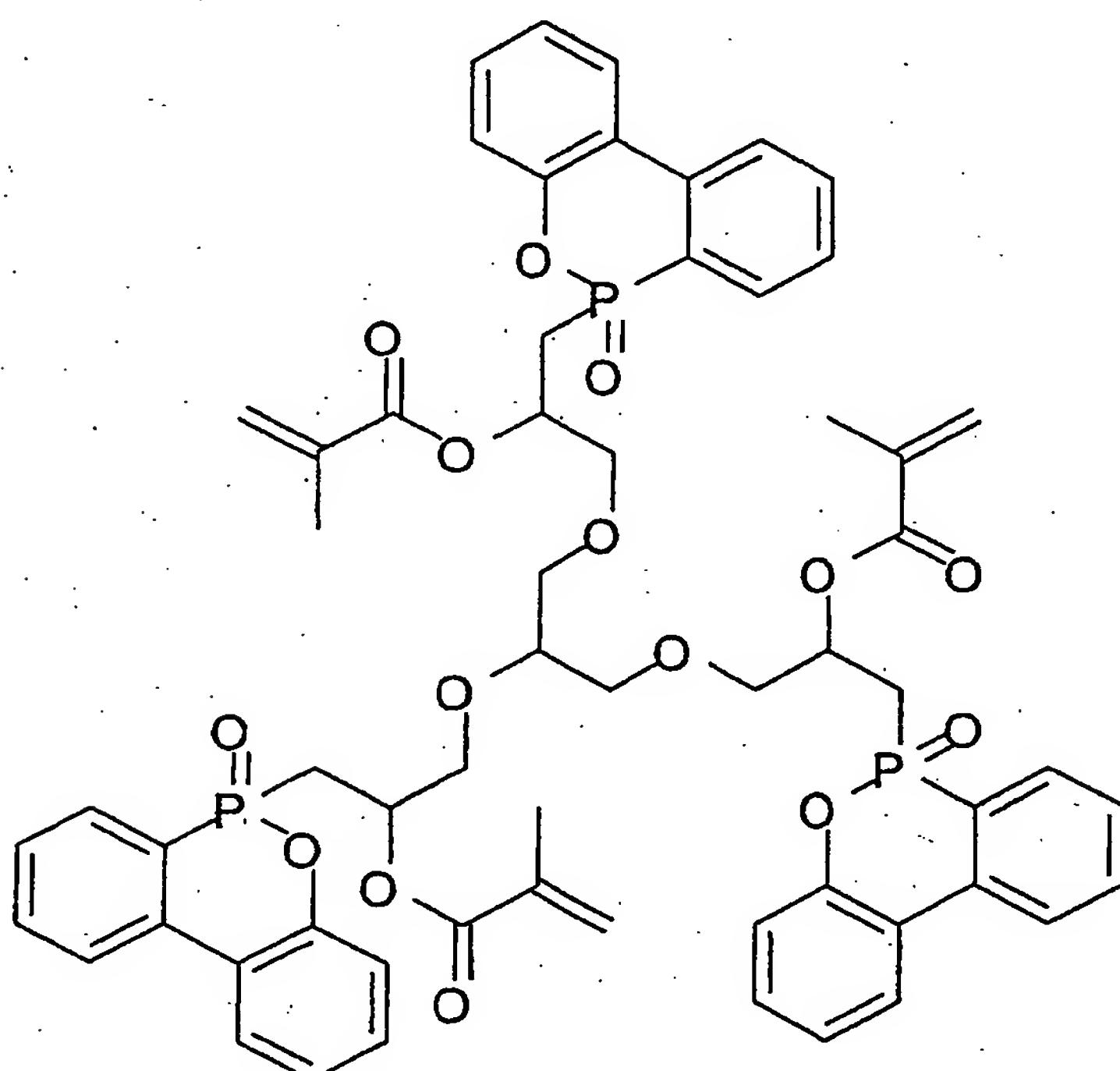


13



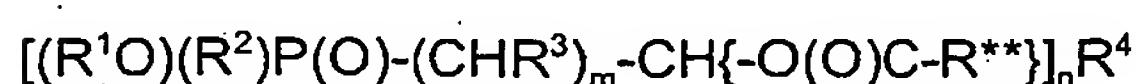
14

15



16

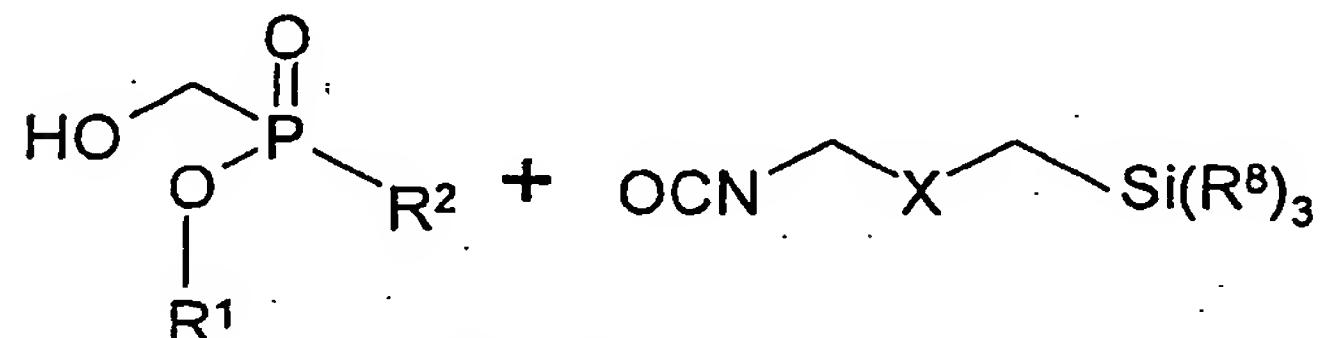
[0024] Statt dessen können natürlich auch (Meth)Acrylsäurederivate mit aktivierten Säuregruppen eingesetzt werden, deren (Meth)Acrylatgruppe(n) nicht oder nur zum Teil direkt an der Umsetzung beteiligt sind, wobei man Verbindungen der Formel (VII)



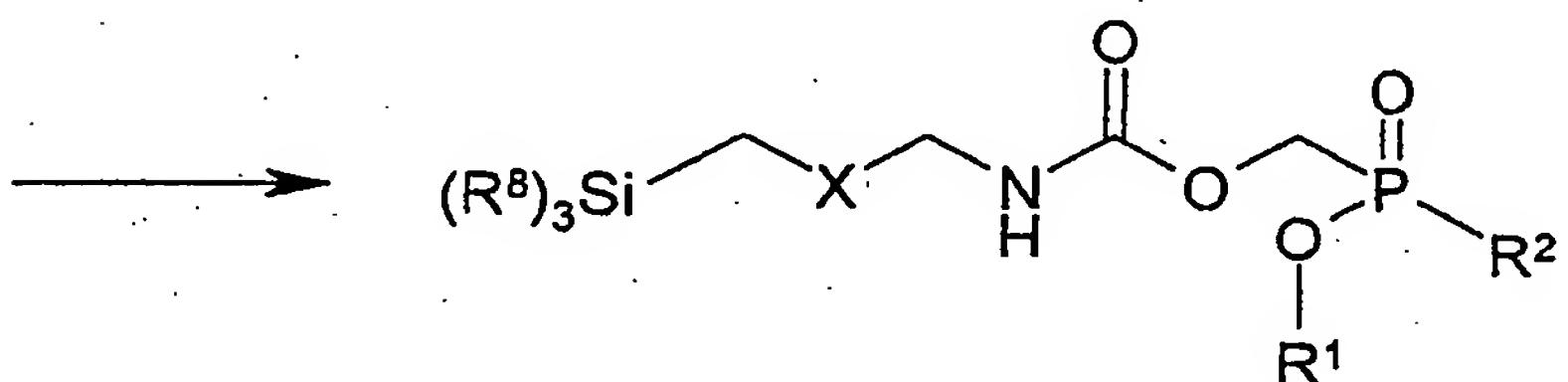
erhält, worin R^{**} der oben als neben der Ester- oder Urethangruppe vorhandene Bestandteil von OR^* genann-

te; organisch einbindbare Rest ist, der im konkreten Falle eine oder mehrere (Meth)Acrylatgruppen trägt, und die übrigen Reste und Indices die für Formel (I) angegebene Bedeutung besitzen.

[0025] (Meth)Acrylsäurederivate können aber nicht nur über eine aktivierte Säuregruppe an ein Phosphinat der Formel (I) angekoppelt werden, sondern auch über eine Urethangruppe. Damit lassen sich unter vielen anderen z.B. auch Silangruppen $\text{Si}(\text{R}^8)_3$ einbinden, worin R^8 gleich oder verschieden sein kann und ggf. substituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen für arylfreie Gruppen und vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen für arylhaltige Gruppen und ganz bevorzugt Methyl, Ethyl oder ein $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy ist. Die Bildung von Urethan-Kopplungsgruppen gelingt durch Umsetzung von Phosphinaten der Formel (I) mit Isocyanaten, was wiederum beispielhaft anhand der Umsetzung mit einem Phosphinat der Formel (I) gezeigt sei, in dem m gleich 0 ist:



$\text{R}^8 = \text{Alkoxy- bzw. Alkylgruppe oder Halogen}$



[0026] In diesem Schema steht X wie im obigen Schema für eine ggf. substituierte Alkylen- oder Arylen- oder sonstige Gruppe, die nicht mit dem Alkoholatrest des Phosphinats reagieren kann.

[0027] Man erhält auf diese Weise Phosphinate der Formel (X)



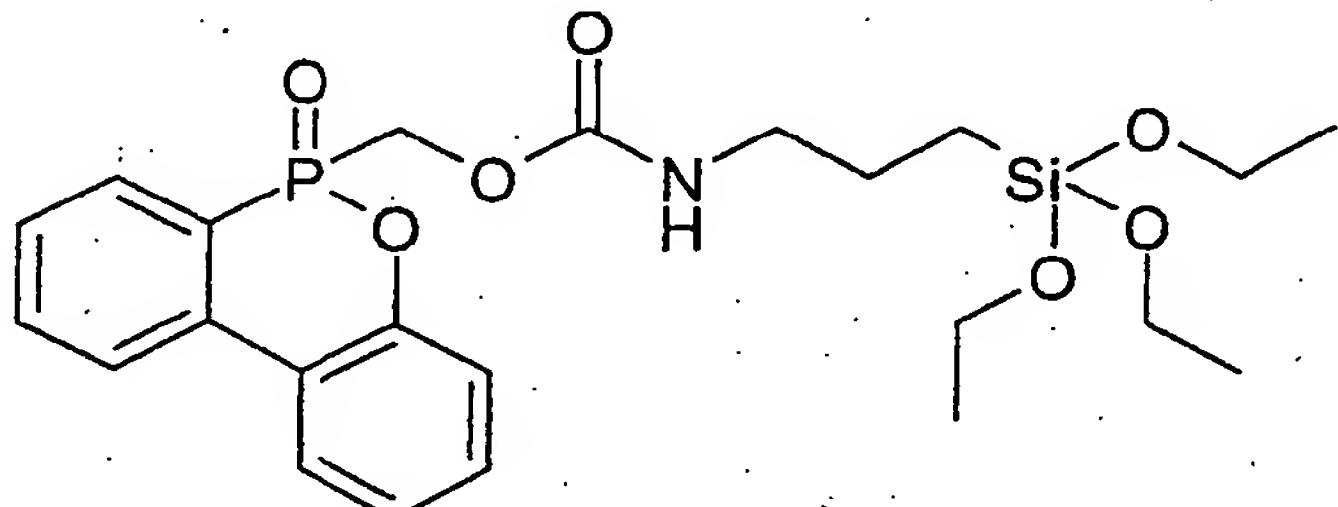
worin die Reste und Indices die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und insbesondere Phosphinate der Formel (XI):



worin R^7 für eine ggf. substituierte Alkylen- oder Arylengruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine sonstige Gruppe steht, die nicht mit dem Alkoholatrest des Phosphinats der Formel (I) reagieren kann, beispielsweise ein durch ein Heteroatom unterbrochener Alkylen- oder Arylenrest, und worin die sonstigen Reste und Indices die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

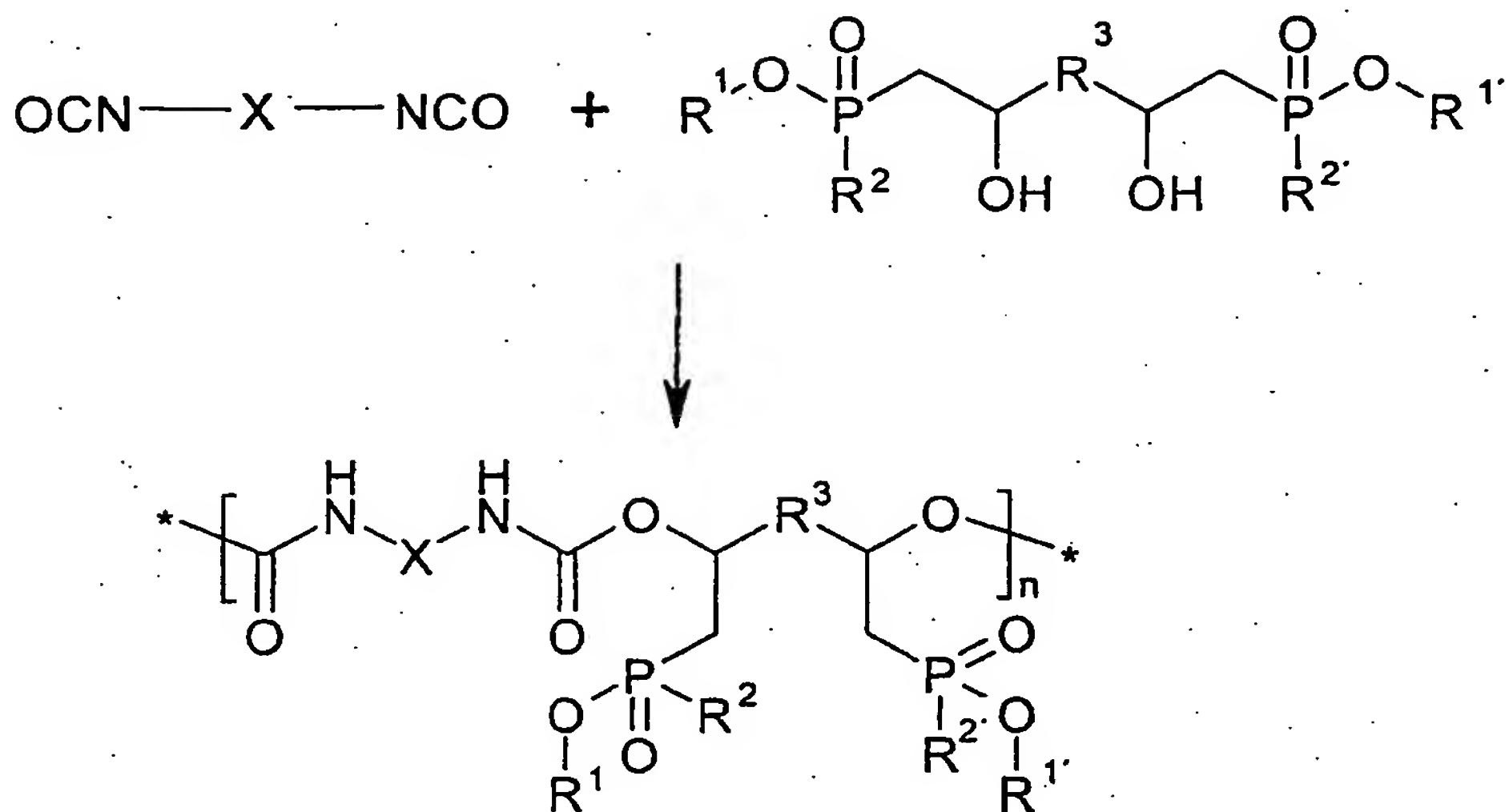
[0028] Beispielhaft sei die nachstehende Verbindungen der Formel (XI) aufgezeigt:

17



[0029] Anstelle von Silylgruppen können die mit dem Hydroxyphosphinat reagierenden Isocyanate selbstverständlich eine oder mehrere andere beliebige polymerisierbare Gruppe(n) tragen wie beispielsweise (Meth)Acrylate, Olefine, etc.. Durch die Verwendung von Di- oder Multiisocyanaten mit multihydroxyhaltigen Phosphinaten können Polyurethane (linear bzw. verzweigt) direkt flammfest gemacht werden, z.B. nach fol-

gendem Schema:



[0030] Auch in diesem Schema steht X wieder für eine ggf. substituierte Alkylen-, Arylen- oder sonstige Gruppe, die nicht ins Reaktionsgeschehen eingreifen kann.

[0031] Wird die Einbindung flammhemmender Phosphinate in Polyester oder Polyamide gewünscht, so kann die Hydroxygruppe so modifiziert werden, dass das Phosphinat eine Carboxyfunktion trägt, beispielsweise eine -COOH-Gruppe oder eine aktivierte Säuregruppe wie ein Säurechlorid. Diese Modifikation gelingt beispielsweise durch Umsetzung mit einem kurzkettigen Anhydrid unter Ausbildung einer über eine Estergruppe gebundenen Säurefunktion oder durch Phosgenierung der Hydroxygruppe zu einem Säurechlorid. Auch die Ausbildung einer Aminfunktion (z.B. zum Einbau in Polyamide) ist möglich, beispielsweise durch eine weitere Reaktion der wie oben erzeugten Carboxyfunktion mit Diaminen.

[0032] Man erhält auf diese Weise Phosphinate der Formel (XII)



der Formel (IX)

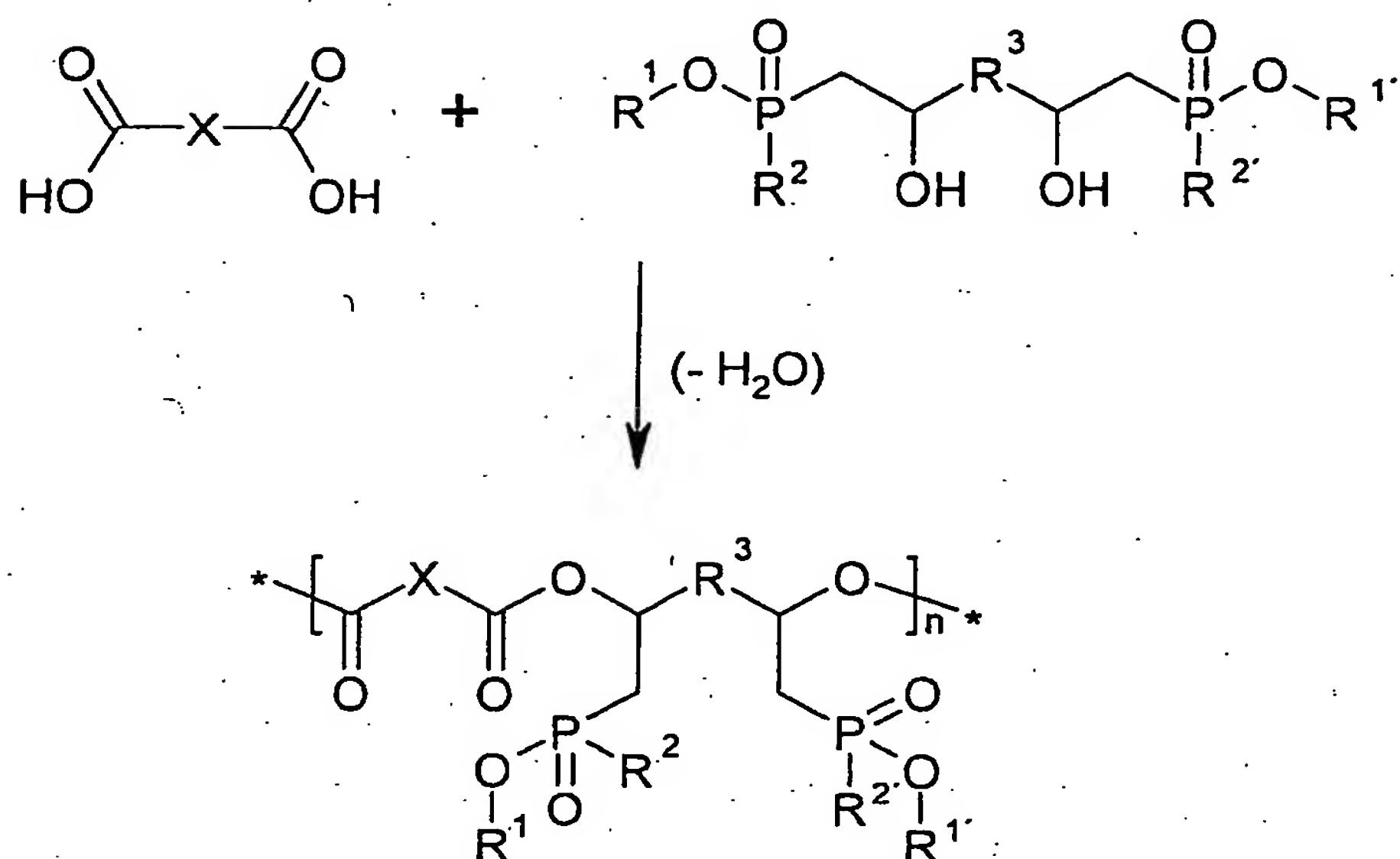


beziehungsweise der Formel (XIII)



worin p gleich 0 bis vorzugsweise 4 ist und die übrigen Reste und Indices die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

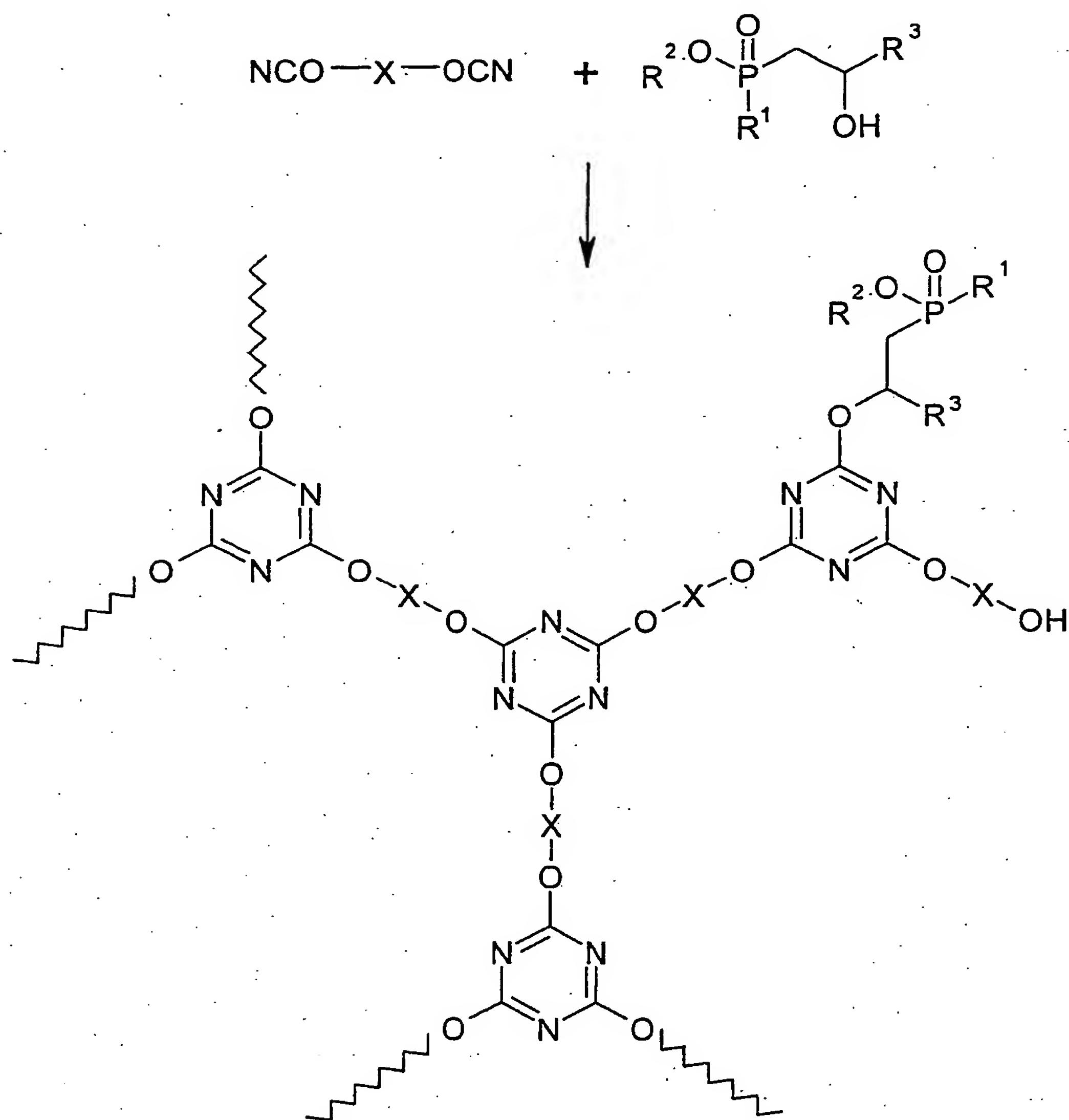
[0033] Darüber hinaus können hydroxylgruppenhaltigen Phosphinate, falls sie zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthalten, direkt in Polyester einpolymerisiert werden. Eine Umsetzung erfolgt in diesem Fall mit aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden:



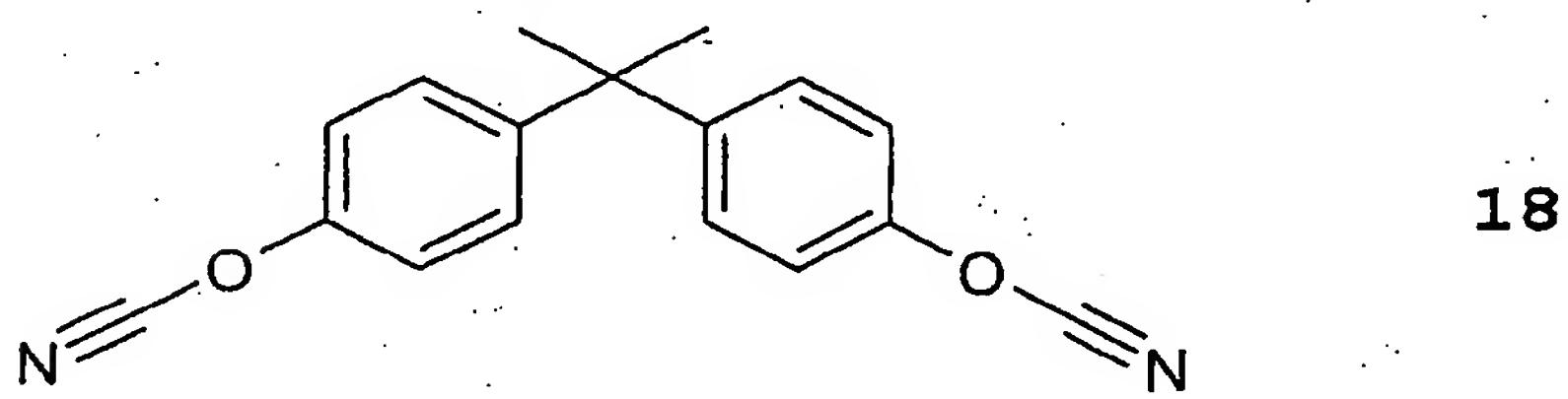
[0034] Phosphinate mit nur einer Hydroxygruppe können ebenfalls eingesetzt werden; sie besitzen neben der Flammeschutzwirkung die Eigenschaft von Zähigkeitsmodifikatoren, da sie Kettenabbrüche induzieren.

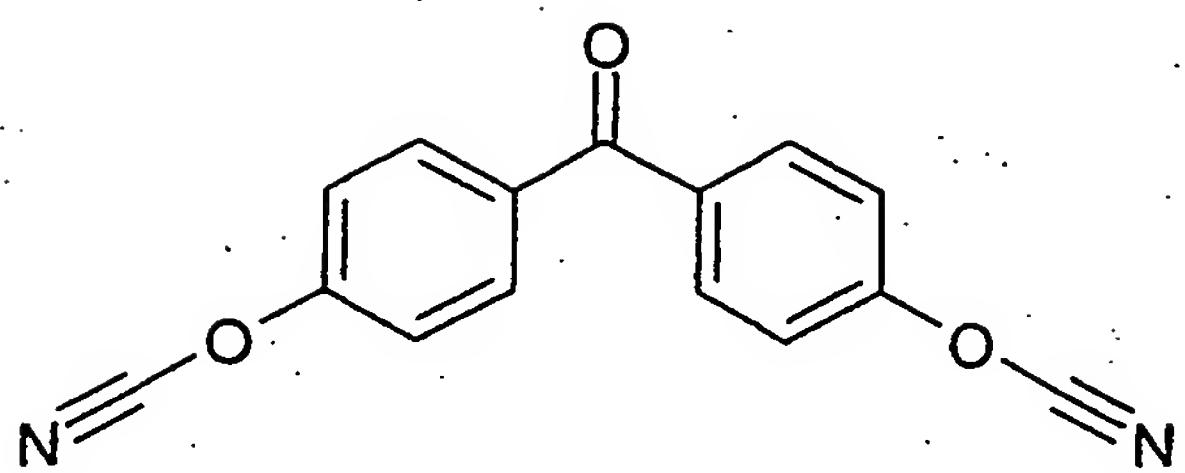
[0035] Derartige Polyester können bei entsprechender Funktionalisierung weitere Comonomere bzw. -polymere enthalten, wie zum Beispiel Styrol im Fall von ungesättigten Polyesterketten.

[0036] Cyanatharze lassen sich ebenfalls durch Einbau von hydroxylgruppenhaltigen Phosphinaten bezüglich ihrer Flammfestigkeit verbessern. Gleichzeitig kommt es in Fall von Monohydroxysystemen zu einer teilweisen Unterbrechung der Netzwerkstruktur, so dass das Flammeschutzmittel gleichzeitig die Aufgabe eines Zähmodifikators übernimmt. Eine schematische Abbildung der Reaktion von Dicyanatmonomeren mit mono-hydroxylgruppenhaltigen Phosphinaten stellt sich wie folgt dar, wobei es zur Ausbildung von Triazinsystemen kommt. Weiterhin muss der Alkoholeinbau nicht zwingend nur an einem Ringsystem erfolgen, sondern kann sich auch über zwei Triazinringe verteilen, so dass diese dann zwar nicht mehr als dreifach vernetzendes System fungieren können, jedoch immer noch zweifach verbrückend wirken.

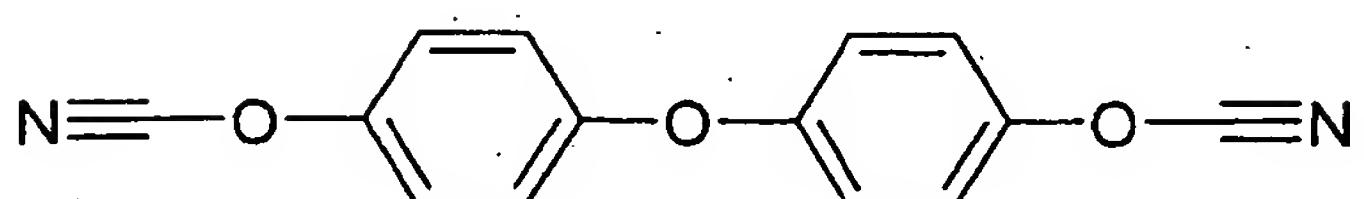


[0037] Typische Beispiele für Dicyanatsysteme sind im folgenden aufgezeigt:





19

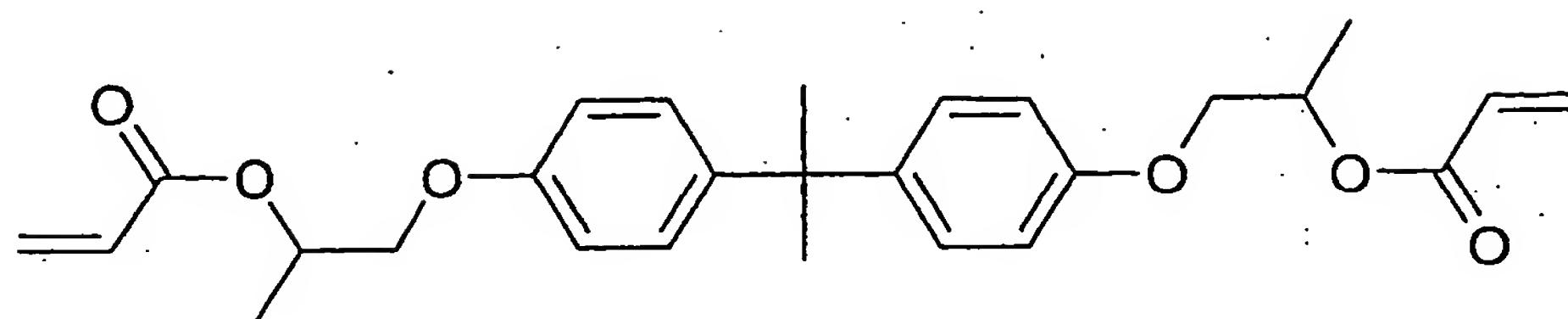


20

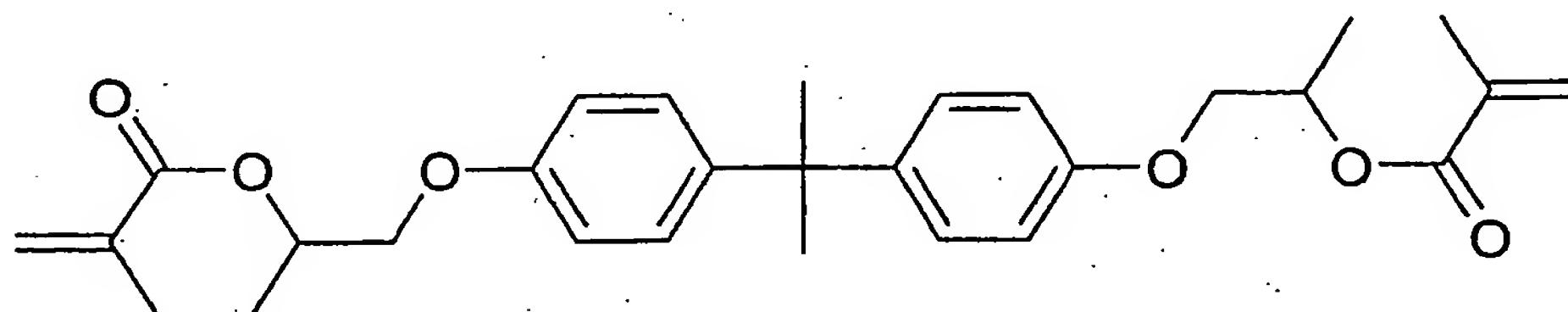
[0038] Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylat-Phosphinate lassen sich direkt in (Meth)Acrylatharze, insbesondere sogenannte Reaktivharze, einpolymerisieren. Damit lässt sich phosphorhaltiges Flammenschutzmittel kovalent in duromere Poly(meth)acrylate einbinden. Der Einbau dieser Verbindungen kann thermisch oder mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung erfolgen, was die Phosphinate geeignet erscheinen lässt, in entsprechende Harze wie z.B. solchen aus Ebecrylen (z.B. von ucb Chemicals; Drogenbos (Belgien), das sind verschiedene (Meth)acrylatester von Bisphenol A, Urethan und dgl.) einpolymerisiert zu werden. Weiterhin können die Phosphinate radikalisch oder katalytisch initiiert in entsprechende Polymere eingebaut werden. Diese müssen nicht notwendigerweise ebenfalls (Meth)Acrylatgruppen aufweisen; sie können auch andere auf die genannte Weise polymerisierbare aktivierte Doppelbindungen besitzen wie z.B. Triallylisocyanurat. Monofunktionalisierte Systeme können auch als kovalent einbaubare Flammeschutzmittel in Thermoplaste wie PMMA, Polystyrol, etc. dienen. Es hat sich herausgestellt, dass die Flammfestigkeit dann zufrieden stellend war (z.B. UL 95-VO), wenn die erfindungsgemäßen Phosphinate in einer Menge zugegeben wurden, die einem Gewichtsanteil von etwa 2% Phosphor entspricht. (Meth)Acrylathaltige Harze zeichnen sich durch hohe Temperaturbeständigkeit (beispielsweise hohe Glasübergangstemperaturen), sowie eine geringe Rauchgasdichte und eine niedrige Toxizität im Brandfall aus. Durch geeignete Wahl der Copolymeren ist es möglich, den Brechungsindex gezielt einzustellen und in breitem Rahmen zu variieren. Die hohe Transparenz der Harze ermöglicht optische Anwendungen von der Beschichtung bis zum Wellenleiter.

[0039] Beispiele von Comonomeren, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen polymerisiert werden können, sind Ebecryl® 284, ein aliphatisches Urethan-Diacrylat-Oligomer, verdünnt mit einem Hexandioldiacrylat,

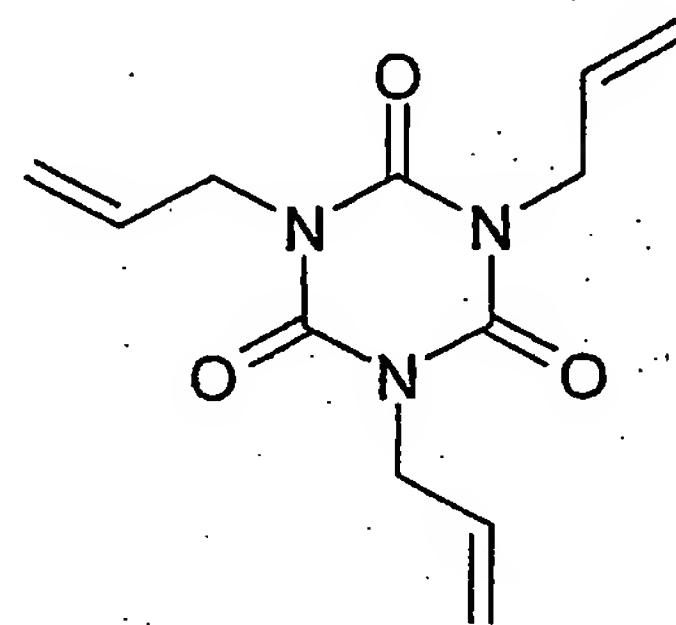
Ebecryl® 600:



Ebecryl® 610:



oder Triallylisocyanurat:



[0040] Silangruppenhaltige erfindungsgemäße Phosphinate lassen sich durch hydrolytische Kondensation in Siloxanharze einbauen. Auch eine Oberflächenmodifizierung silanhaltiger Oberflächen ist mit diesen Phosphinaten möglich.

[0041] Durch den Zusatz von Füllstoffen, beispielsweise ggf. mit einem Melaminharz verkapselftem Ammoniumpolyphosphat oder Aluminiumtrihydroxid (ATH) und/oder Mikro- und/oder Nanopartikeln (beispielsweise anorganische Oxide (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.), Carbide (z. B. SiC), Nitride (z. B. BN), Carbonnanotubes, etc.), lässt sich sowohl die Flammfestigkeit als auch die Bruchzähigkeit der erhaltenen Komposite weiter steigern. Sämtliche Reaktivharze, eignen sich z.B. als Matrixharze für Faserverbundwerkstoffe.

[0042] Nachstehend soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Beispielgruppe 1

Umsetzung von Glycidylether- oder Glycidylamingruppen tragenden Verbindungen mit einem Phosphinat

Beispiel 1.1 Umsetzung von 1,4-Butandiol-diglycidether (Polypox® R3; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland) mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO)

[0043] In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 74,2 mmol 1,4-Butandiol-diglycidether, 48,5 mmol Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO) und 0,31 g Triethanolamin unter Rühren auf 130°C erhitzt. Nach Reaktionsstart (Temperaturerhöhung im Reaktionsgefäß) wird die zweite Charge DOPO (48,5 mmol) hinzuge-

geben, bis erneut eine Temperaturanstieg zu beobachten ist. Fällt dieser wiederum ab gibt man das restliche DOPO (48,5 mmol) hinzu, welches zur vollständigen Umsetzung der Glycidethergruppen benötigt wird. Das Reaktionsgemisch wird auf 140°C erhitzt und verbleibt 12 h bei dieser Temperatur. Das blassgelbe hochviskose Produkt 2 erhält man analytisch rein mit einer Ausbeute von 42,03 g (90,6%).

Beispiel 1.2 Umsetzung von Phenylglycidether mit DOPO

[0044] In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 15,02 g (100 mmol) Phenylglycidether, 7,0 g (32,4 mmol) Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO) und 0,115 g (0,7 mmol) Triethanolamin gegeben und unter Rühren auf eine Kolbeninnentemperatur von 140°C gebracht. Unmittelbar nach Erreichen der angegebenen Temperatur wurden erneut 7,0 g (32,4 mmol) DOPO dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach dem Aufschmelzen des zugebenen DOPO und erneuten Anstieg der Temperatur der Reaktionsgemisches (Exothermie der Additionsreaktion) wurde schließlich die letzte Zugabe von DOPO (7,62 g; 35,2 mmol) durchgeführt, um einen vollständigen stöchiometrischen Umsatz des Phenylglycidethers zu erreichen. Anschließend wurde das Reaktionsgemische 30 h bei 145°C gehalten. Bei dem so entstandenen Alkohol 6 wurde mittels Titration (iodometrisch) ein Gehalt an freiem DOPO von 0,45% ermittelt. Neben chromatographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen durchgeführt, welche durch einen deutlichen Tieffeldshift des Reaktionsgemisches auf 39,1 ppm im Vergleich zum reinen DOPO (16,5 ppm) zeigen und somit die Kopplungsreaktion belegen.

Beispiel 1.3 Umsetzung von Diglycidether-Bisphenol-A (DGEBA) mit DOPO

[0045] In einem 500 ml-Dreihalskolben werden 80,07 g (235,2 mmol) Diglycidether-Bisphenol-A (DGEBA), 33,0 g (152,6 mmol) Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO) und 0,452 g (3 mmol) Triethanolamin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 140°C erhitzt, wobei die Kopplungsreaktion nach 90 min einsetzt, was zu einer deutlichen Temperaturerhöhung (160°C) führt. Anschließend wird die zweite Charge DOPO (33,0 g; 152,6 mmol) hinzugeben. Nach erneuten Anstieg und anschließendem Abfall der Temperatur erfolgt die Zugabe des für einen stöchiometrischen Umsatz notwendigen restlichen DOPO's (35,7 g; 165,2 mmol). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 4 h bei 145°C erhitzt. Das erhaltene Produkt 7 in einer Ausbeute von 172,4 g (94,8% der Theorie) wurde mittels HPLC analytisch untersucht und hatte eine Reinheit von 92,4%. An dieser Stelle wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

Beispiele 1.4 bis 1.10

[0046] In analoger Weise lassen sich Cyclohexan-1,4-dimethanoldiglycidether (Polypox® R11; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland), Glycerin-triglycidether (Polypox® R12; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland), Neopentylglykoldiglycidether (Polypox® R14; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland), Pentaerythritetraglycidether (Polypox® R16; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland), Trimethylolpropan-Triglycidether (Polypox® R20; UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland); 4,4'-Methylenbis(N,N-diglycidylanilin) und Glycidylmethacrylat mit DOPO umsetzen.

Beispielgruppe 2

Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit Phosphinsäureestern

Beispiel 2.1. Umsetzung von DOPO mit Paraformaldehyd

[0047] Diese Umsetzung erfolgte nach der Vorschrift aus J.-Y. Shieh, C.-S. Wang Polymer, 42, 2001, 7617-7625.

Beispiel 2.2 Umsetzung von DOPO mit Aceton

[0048] In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Stickstoffzuleitung und Rückflußkühler werden 10,81 g (50 mmol) Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid (DOPO), 2,90 g (50 mmol) Aceton (wasserfrei) und 0,1 g (0,9 mmol) Triethanolamin unter schwachem Stickstoffstrom und Rühren auf 140°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Das weiße, feste Produkt mit einer Ausbeute von 13 g (95%) wurde IR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde keine Carbonylbande des Acetons mehr beobachtet. Stattdessen trat bei 3305 cm^{-1} eine Hydroxylbande des Hydroxylphosphinates auf, was auf eine vollständige Umsetzung des DOPOs hinweist.

Beispielgruppe 3a

Umsetzung der Produkte der Beispielgruppe 1 mit (Meth)Acrylsäurechlorid

Beispiel 3.1. Umsetzung von

1-[4-[2-Hydroxy-3-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-propoxy]-butoxy]-3-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-propan-2-ol (2) (1,4-Bütandiol-diglycidether mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid) mit Methacrylsäurechlorid zu 9

[0049] In einem 500 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Stickstoffzuleitung und Rückflusskühler wird 9 (31,49 g; 50 mmol) in 85 ml Chloroform gelöst (ca. 20%-ige Lösung). Nach der Zugabe von 20,74 g (205 mmol) Triethylamin, gelöst in 35 ml Chloroform, wird das Reaktionsgemisch auf -2°C abgekühlt. Anschließend werden 21,91 g (200 mmol) Methacrylsäurechlorid, gelöst in 20 ml Chloroform, zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 0°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Kühlung weitergerührt und anschließend 16 h zur vollständigen Nachreaktion ohne Kühlung gebracht. Danach wird der Kolbeninhalt zweimal mit 500 ml Eiswasser ausgewaschen, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Methacrylatprodukt 9 wurde in Chloroform aus Stabilisierungsgründen bis zur weiteren Verarbeitung belassen. Eine Analyse des Feststoffgehaltes ergab eine Umsetzung von 98%. Mittels IR-spekroskopischer Untersuchung konnte eine vollständige Umsetzung durch ein Fernbleiben der Hydroxylbande und einem deutlichen Erscheinen einer Carbonylbande bei 1717 cm⁻¹ festgestellt werden. Weitere Reinheitskontrollen fanden durch chromatographische Methoden statt.

Beispiel 3.2. Umsetzung von 1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-3-phenoxypropan-2-ol (6) (Phenylglycidether mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid) mit Methacrylsäurechlorid zu 13

[0050] In einem 500 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Stickstoffzuleitung und Rückflusskühler wird 6 (18,32 g; 50 mmol) in 50 ml Chloroform gelöst (ca. 20%-ige Lösung). Nach der Zugabe von 11,13 g (110 mmol) Triethylamin, gelöst in 10 ml Chloroform, wird das Reaktionsgemisch auf -5°C abgekühlt. Anschließend werden 10,45 g (100 mmol) Methacrylsäurechlorid, gelöst in 10 ml Chloroform, zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 0°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Kühlung weitergerührt und anschließend 72 h zur vollständigen Nachreaktion ohne Kühlung weitergerührt. Anschließend wird der Kolbeninhalt zweimal mit jeweils 300 ml Eiswasser gewaschen schließlich durch Waschen mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 gebracht. Die organische Fraktion wird über Natriumsulfat getrocknet und die leichtflüchtigen Bestandteile werden am Rotationsverdampfer unter verminderter Druck (20 mbar) entfernt. Bei dem auf diese Weise erhaltenen Methacrylatprodukt 13 handelt es sich um eine leicht bräunliche, klare und sehr viskose Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 23,07 g (98% der Theorie). Mittels IR-spekroskopischer Untersuchung konnte eine vollständige Umsetzung durch ein Fernbleiben der Hydroxylbande und einem deutlichen Erscheinen einer Carbonylbande bei 1718 cm⁻¹ festgestellt werden. Weitere Reinheitskontrollen fanden durch chromatographische Methoden statt. Weiterhin wurden ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 34,3 ppm beobachtet, welche sich deutlich von der chemischen Verschiebung des entsprechenden Alkohols bei 39,1 ppm unterscheidet.

Beispiel 3.3.: Umsetzung von

1-[4-(1-{4-[2-Hydroxy-3-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-propoxy]-phenyl}-1-methyl-ethyl-phenoxy]-3-(10-oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-propan-2-ol (7) (Diglycidether von Bisphenol A mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid) mit Methacrylsäurechlorid zu 14

[0051] In einem 500 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Stickstoffzuleitung und Rückflusskühler wird 7 (33,64 g; 50 mmol) in 105 ml Chloroform gelöst (ca. 20%-ige Lösung). Nach der Zugabe von 10,12 g (100 mmol) Triethylamin, gelöst in 15 ml Chloroform, wird das Reaktionsgemisch auf -2°C abgekühlt. Anschließend werden 10,46 g (100 mmol) Methacrylsäurechlorid, gelöst in 20 ml Chloroform, zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 0°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird 4 h unter Kühlung und anschließend 16 h zur vollständigen Nachreaktion ohne Kühlung weitergerührt. Danach wird der Kolbeninhalt auf 300 ml Eiswasser gegeben, zweimal mit 400 ml Eiswasser gewaschen (bis pH-Wert 7 erreicht ist), die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Methacrylatprodukt 14 wurde in Chloroform aus Stabilitätsgründen bis zur weiteren Verarbeitung belassen. Eine Analyse des Feststoffgehaltes ergab eine Umsetzung von 96%. Mittels IR-spekroskopischer Untersuchung konnte eine vollständige Umsetzung durch ein Fernbleiben der Hydroxylbande und einem deutlichen Erscheinen einer Carbonylbande bei 1720 cm⁻¹ festgestellt werden. Weitere Reinheitskontrollen fanden durch chromatographische Methoden statt.

Beispiel 3.4. Umsetzung von (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Darstellung aus Paraformaldehyd mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid) mit Methacrylsäurechlorid zu 2-Methacrylsäure-10-oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (16)

[0052] In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Stickstoffzuleitung und Rückflusskühler wird (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (24,62 g; 100 mmol) in 70 ml Chloroform suspendiert. Nach der Zugabe von 20,74 g (205 mmol) Triethylamin, gelöst in 35 ml Chloroform, wird das Reaktionsgemisch auf -2°C abgekühlt. Anschließend werden 20,91 g (200 mmol) Methacrylsäurechlorid, gelöst in 20 ml Chloroform, zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 0°C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Kühlung und anschließend 16 h zur vollständigen Nachreaktion ohne Kühlung weitergerührt. Danach wird der Kolbeninhalt auf 500 ml Eiswasser gegeben, einmal mit 500 ml Wasser versetzt mit 2 ml konzentrierter Salzsäure und einmal mit 500 ml Wasser gewaschen (bis pH-Wert 7 erreicht ist), die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Methacrylatprodukt 16 wurde in Chloroform aus Stabilitätsgründen bis zur weiteren Verarbeitung belassen. Eine Analyse des Feststoffgehaltes ergab einen Gehalt an 16 von 34,20 g (75%). Mittels IR-spektroskopischer Untersuchung konnte eine vollständige Umsetzung durch ein Fernbleiben der Hydroxylbande und einem deutlichen Erscheinen einer Carbonylbande bei 1719 cm⁻¹ festgestellt werden. Weitere Reinheitskontrollen fanden durch chromatographische Methoden statt.

Beispielgruppe 3b

Umsetzung der Produkte der Beispielgruppe 1 mit [3-(Triethoxysilyl)]-propylisocyanat

Beispiel 3.4. Umsetzung von (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Synthese aus Paraformaldehyd und Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid) mit [3-(Triethoxysilyl)]-propylisocyanat zu [3-(Triethoxysilyl)-propyl-carbamat-10-oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-ylmethylester (17)

[0053] In einem 100 ml Rundkolben werden 3,00 g (12,2 mmol) (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol in 25 ml Pyridin gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 3,01 g (12,2 mmol) [3-(Triethoxysilyl)]-propylisocyanat. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 h bei 120°C gehalten und das Pyridin danach im Vakuum entfernt. Man erhält 5,2 g (87%) des Siloxans 17. IR-spektroskopische Untersuchungen ein vollständiges Verschwinden der Hydroxylbande des (10-Oxo-10H-9-oxa-10 λ^5 -phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (3234 cm⁻¹), sowie der Isocyanatbande des [3-(Triethoxysilyl)]-propylisocyanat (2272 cm⁻¹). Dafür trat eine völlig neue Bande bei 1733 cm⁻¹ auf, welche der Carbonylschwingung einer Urethangruppe entspricht, was einen quantitativen Verlauf der Umsetzung belegt.

Beispielgruppe 4

Massen und Polymere (Harze), erhalten durch Mischen und ggf. Polymerisieren der Produkte der Beispielgruppe 3 mit Comonomeren; Härtung durch Elektronenbestrahlung

Beispiel 4.1. Reaktivharz R1: Ebecryl® 284, Triallylisocyanurat und Methacrylatsystem 11

[0054] Ebecryl® 284, Triallylisocyanurat (Gewichtsverhältnis 2:1) und Methacrylatsystem 11 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben, und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 150 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems.

Beispiel 4.2. Reaktivharz R2: Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 13

[0055] Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 13 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 150 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems.

Beispiel 4.3. Reaktivharz R3: Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 10

[0056] Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 10 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 150 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems. Mittels Sol-Gel-Analyse wurde ein Gehalt des Polymers von 97,57% bestimmt.

Beispiel 4.4. Reaktivharz R4: Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 11

[0057] Ebecryl® 600 und Methacrylatsystem 11 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 150 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems. Mittels Sol-Gel-Analyse wurde ein Gehalt des Polymers von 97,32% bestimmt.

Beispiel 4.5 Reaktivharz R5: Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 10

[0058] Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 10 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 100 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems. Mittels Sol-Gel-Analyse wurde ein Gehalt des Polymers von 97,57% bestimmt.

Beispiel 4.6. Reaktivharz R6: Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 11

[0059] Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 11 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 100 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems. Mittels Sol-Gel-Analyse wurde ein Gehalt des Polymers von 98,72% bestimmt.

Beispiel 4.7. Reaktivharz R7: Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 9

[0060] Ebecryl® 610 und Methacrylatsystem 9 werden in Chloroform gelöst, so dass eine gerade fließfähige homogene Lösung entsteht, welche einen Masseanteil an Phosphor von 2% enthält. Diese wird in eine entsprechende Aluminiumgießform (50 mm × 50 mm × 10 mm) gegeben und anschließend wird im Vakuumtrockenschrank das Lösungsmittel langsam entfernt. Das elektronenstrahlhärtbare Gemisch wird anschließend einer Energiedosis von 100 kGy ausgesetzt. Es kommt zur vollständigen Aushärtung des Reaktivharzsystems. Mittels Sol-Gel-Analyse wurde ein Gehalt des Polymers von 98,67% bestimmt.

Tabelle I: Glastemperatur, Bruchzähigkeit und Brandverhalten der beschriebenen Reaktivharzsysteme:

Reaktivharz	T _g [°C]	K _{1c} [MN/m ^{3/2}]	UL 94 HB ^[1]
Ebecryl® 284	79,0	1,25	-
R1	84,8	0,44	+
Ebecryl® 600	152,7	0,72	-
R2	73,5	0,63	+
R3	104,3	0,38	+
R4	102,7	0,60	+
Ebecryl® 610 ^[2]	155,7	0,44	-
R5 ^[2]	125,6	0,48	+
R6 ^[2]	137,0	0,48	+
R7 ^[2]	145,0	0,42	+

Energiedosis 150 kGy

T_g = Glastemperatur (DMA)K_{1c} = Bruchzähigkeit^[1] Durchführung des Brandtestes in Anlehnung an UL 94 HB^[2] Energiedosis 100 kGy

Beispielgruppe 5

Massen und Polymere (Harze), erhalten durch Mischen und ggf. Polymerisieren der Produkte der Beispielgruppe 3 mit Comonomeren; Härtung mittels UV-Bestrahlung

Beispiel 5.1. Methylmethacrylat und Methacrylatsystem 16

[0061] In einer Abdampfschale wurden Methylmethacrylat und das phosphorhaltige Methacrylat 16 unter Rühren zusammengegeben, so dass der Phosphoranteil 2% betrug, und UV-Strahlung ausgesetzt. Zusätzlich wurde als Photoinitiator a,a-Dimethoxy-a-phenylacetophenon zugegeben. Kurz vor dem Gelieren des Reaktionsgemisches wurde das Rühren eingestellt, so dass ein homogen UV-vernetztes Polymer entstand. Dieses wurde einem Flammtest in Anlehnung an UL 94 HB unterzogen, welchen das Polymer in Gegensatz zum unmodifizierten PMMA bestand. Mittels DSC wurde eine Glastemperatur T_g von 95,8°C ermittelt.

Beispielgruppe 6

Massen und Polymere (Harze), erhalten durch Mischen und ggf. Polymerisieren der Produkte der Beispielgruppe 1 und 2 mit Comonomeren; thermische Härtung

Beispiel 6.1

Cyanatharz C1: Dicyanat von Bisphenol A (18) mit 1-(10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-3-phenoxypropan-2-ol (6)

[0062] Nachdem die Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes (B-Zeit) einer Reaktionsmischung des Dicyanates 18 und des hydroxylgruppenhaltigen Phosphinats 6 mit einem Phosphoranteil von 2% bei einer Temperatur von 180°C mit 29 min ermittelt wurde, wurden Platten mit einer Kantenlänge von 19 cm × 15 cm × 0,6 cm gegossen. Dazu wurde ein Reaktionsgemisch von 48 g des Phosphinates 6 mit 154,8 g des Dicyanates 18 bei 140°C geschmolzen, homogenisiert und entgast. Anschließend wurde es heiß in eine Edelstahlform mit oben beschriebenen Abmessungen gegossen. Die Härtung des Cyanatharzes erfolgte stufenweise. Zunächst wurde des Reaktionsgemisch 10 h bei 140°C belassen, danach erfolgte eine stufenweise Temperaturerhöhung bis auf 240°C, wobei in 20°C-Schritten jeweils 30 min Aufheizzeit gewährt wurden und anschließend 60 min bei der entsprechend erreichten Temperatur, diese konstant gehalten wurde. Abschließend wurde nochmals 30

min auf 250°C erwärmt und diese Temperatur eine weitere Stunde gehalten, bevor das Harz langsam abgekühlt wurde. Damit ergab sich eine Gesamtzeit der Härtung von 19 h. Das auf die Weise erhaltene Cyanatharz erreichte nach der ASTM-Prüfmethode (ASTM: American Society for Testing and Materials) UL 94 eine Klassifizierung V-0. Cone-Kalorimeter-Untersuchungen ergaben eine mittlere Wärmefreisetzungsr率e HHR_{total} von 152,0 kW/m², siehe Fig. 2.

Beispiel 6.2

Cyanatharz C2: Dicyanat von Bisphenol A (18) mit (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol (Darstellung aus Paraformaldehyd mit Dihydro-9-oxa-10-phenanthren-10-oxid)

[0063] Nachdem die Zeit bis zum Erreichen des Gelpunktes (B-Zeit) einer Reaktionsmischung des Dicyanates 18 und (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol mit einem Phosphoranteil von 2% bei einer Temperatur von 180°C mit 28 min ermittelt wurde, wurden Platten mit einer Kantenlänge von 19 cm × 15 cm × 0,6 cm gegossen. Dazu wurde ein Reaktionsgemisch von 48 g des (10-Oxo-10H-9-oxa-10λ⁵-phosphaphenanthren-10-yl)-methanol mit 154,8 g des Dicyanates 18 bei 140°C geschmolzen, homogenisiert und entgast. Anschließend wurde es heiß in einer Edelstahlform mit oben beschriebenen Abmessungen gegossen. Die Härtung des Cyanatharzes erfolgte stufenweise. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch 10 h bei 140°C belassen, danach erfolgte eine stufenweise Temperaturerhöhung bis auf 240°C, wobei in 20°C-Schritten jeweils 30 min Aufheizzeit gewährt wurden und anschließend 60 min bei der entsprechend erreichten Temperatur, diese konstant gehalten wurde. Abschließend wurde nochmals 30 min auf 250°C erwärmt und diese Temperatur eine weitere Stunde gehalten, bevor das Harz langsam abgekühlt wurde. Damit ergab sich eine Gesamtzeit der Härtung von 19 h. Das auf die Weise erhaltene Cyanatharz erreichte nach der ASTM-Prüfmethode (ASTM: American Society for Testing and Materials) UL 94 eine Klassifizierung V-0. Cone-Kalorimeter-Untersuchungen ergaben eine mittlere Wärmefreisetzungsr率e HHR_{total} von 92,8 kW/m², siehe Fig. 2. Der Wert liegt damit deutlich unter dem Wert des Harzes C1, was auf einen geringeren Organikanteil im Harz C2, aufgrund kleineren Phosphinatsystems zurückzuführen ist.

Reaktivharz	T _g [°C]	K _{lc} [MN/m ^{3/2}]	UL 94
C1	183,4	—	V-0
C2	228,2	0,72	V-0

T_g = Glastemperatur (DMA)

K_{lc} = Bruchzähigkeit

Probenpräparation:

[0064] Bestrahlungsapparaturen: Elektronenstrahlhärtung: Elektronenbeschleuniger Elektronika U-003; UV-Härtung: Höne Uvahand 250

Charakterisierung Probenkörper:

[0065] DMA (Dynamisch-Mechanische Analyse): Die Glastemperatur wurde mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse bestimmt. Dazu wurde die Probe mit einer Heizrate von 4 K/min erwärmt und gleichzeitig einer Schwingung (f = 1 Hz; Amplitude 1,56 mrad) ausgesetzt. Geräteintern wurden Speicher- und Verlustmodul und der sich daraus ergebende tan δ ermittelt. Die Glastemperatur T_g ergibt sich bei dieser Messmethode aus dem Maximum der tan δ-Kurve.

[0066] Bruchzähigkeitsbestimmung: Die Bruchzähigkeit K_{lc} der Proben wurde auf Basis von Bruchmechanikversuchen nach dem OCT-Verfahren (Optical Crack Tracing) durchgeführt. Das Meßprinzip dieses Verfahrens beruht auf der optischen Bestimmung der Länge eines Risses und dessen Verlauf durch den Probekörper (siehe Fig. 1; die Figur zeigt einen Probekörper für optische Rißverfolgung (w = 35 mm, Dicke 6,0 mm)).

[0067] Die Rißverfolgung erfolgt mittels CCD-Kamera und wird computergestützt ausgewertet. Die Herstellung der Probekörper erfolgt durch CNC-Fräsen.

[0068] Sol-Gel-Analyse: Zur Ermittlung der durch die Bestrahlung entstandenen Vernetzung wurden Sol-Gel-Analysen wie folgt durchgeführt. Nachdem die Probe 48 h Dichlormethan ausgesetzt wurde (10 Vol-% Probenmenge) wurde über eine Fritte (P3) der vernetzte Anteil (Gel) von un- bzw. niedervernetztem Anteil (Sol)

abgetrennt. Durch Trocknen und anschließendes Auswiegen des Gels konnte der hochvernetzte Anteil bestimmt werden.

[0069] Cone-Kalorimeter: Messungen wurden durchgeführt an einem Cone-Kalorimeter der Fa. Fire Testing Technologies, East Grinstead, Großbritannien. Die mittlere Wärmefreisetzungsrate HRRtotal gibt an, welche Wärme von der Zeit der Entzündung bis zur Zeit des Erlöschens der Probe freigesetzt wird. Probenmaße: 100 mm × 100 mm × 6,6 mm.

[0070] Brandverhalten in Anlehnung an UL 94 HB: Mittels CNC-Fräse wurden Probekörper mit Kantenlängen von 45 mm × 5 mm × 3 mm hergestellt. Anschließend wurden diese 10 s horizontal den Flammkegel einer Bunsenbrennerflamme gehalten. Brannte die Probe beim zweitem Durchlauf nach Entfernen der Flamme nicht weiter, galt sie als flammfest in Anlehnung an den Test UL 94 HB.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Phosphinates der Formel (I),



worin:

R¹ und R² unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen,
R³ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
R⁴ Wasserstoff oder ein organischer Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom darstellt, der n-fach mit dem phosphorhaltigen Rest substituiert ist und ggf. weitere Substituenten trägt, wobei im Rest R⁴ dann, wenn er mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, benachbarte Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Aminogruppen unterbrochen sein können,

m gleich 0 oder 1 ist und

n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei dann, wenn n mehr als 1 ist, R⁴ nicht Wasserstoff sein darf, zur Herstellung von polymerisierbaren Phosphinaten der Formel (V)



worin:

OR* ein eine Estergruppe oder eine Urethangruppe enthaltender und über diese Gruppe an den Rest des Moleküls gekoppelter, in ein organisches Polymer einbindbarer Rest ist und die übrigen Reste und Indices wie für Formel (I) definiert sind,
oder als Bestandteil eines Polymeren, wobei die Einbindung der Verbindung mit der Formel (I) in dieses Polymer durch Verestern der freien Hydroxygruppe(n) oder durch Umsetzung dieser Gruppe(n) zu einer oder mehreren Urethangruppe(n) erfolgt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin das Phosphinat der Formel (V) die folgende Formel (VII):



oder die Formel (X)



besitzt,

worin:

R^{**} der oben als Bestandteil von R* genannte, organisch einbindbare Rest ist und die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) angegebene Bedeutung besitzen.

3. Verwendung nach Anspruch 2, worin das Phosphinat der Formel (V) die folgende Formel (VI)



oder die Formel (XI)



(XI)

besitzt,
worin:

R^6 Wasserstoff oder Methyl ist, R^7 für eine ggf. substituierte Alkylen- oder Arylengruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, worin die Kohlenstoffkette ggf. durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom unterbrochen sein kann, R^8 gleich oder verschieden sein kann und ggf. substituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen für arylfreie Gruppen und vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen für arylhaltige Gruppen ist und die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) angegebene Bedeutung besitzen,

und

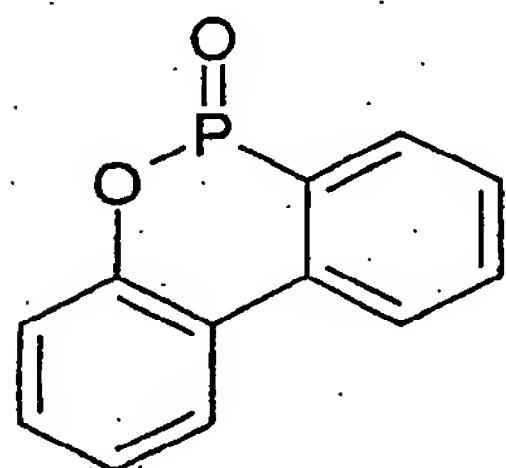
die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

4. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin im Phosphinat der Formel (V) m null ist.

5. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin im Phosphinat der Formel (V) m 1 ist und R^3 Wasserstoff ist.

6. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin im Phosphinat der Formel (V) R^1 Phenyl ist und R^2 ein Alkoxid, vorzugsweise Methoxid oder Ethoxid ist.

7. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin im Phosphinat der Formel (V) $(R^1O)(R^2)P(O)$



ist.

8. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Phosphinate der Formel (I) und/oder die Phosphinate der Formel (V) zur Herstellung flammfester und bruchzäher Polymerharze eingesetzt werden.

9. Verwendung nach Anspruch 10 einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Harze ausgewählt sind unter (Meth)Acrylaten, Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen und Siliconharzen.

10. Phosphinat der Formel (V)



(V)

worin:

R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen,

R^3 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

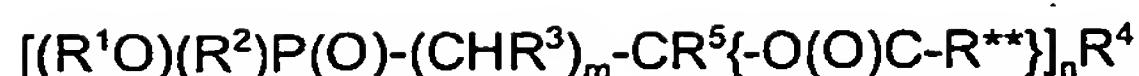
R^4 Wasserstoff oder ein organischer Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom darstellt, der n -fach mit dem phosphorhaltigen Rest substituiert ist und ggf. weitere Substituenten trägt, wobei im Rest R^4 dann, wenn er mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, benachbarte Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Aminogruppen unterbrochen sein können,

OR^* ein eine Estergruppe oder eine Urethangruppe enthaltender und über diese Gruppe an den Rest des Moleküls gekoppelter, in ein organisches Polymer einbindbarer Rest ist,

m gleich 0 oder 1 ist und

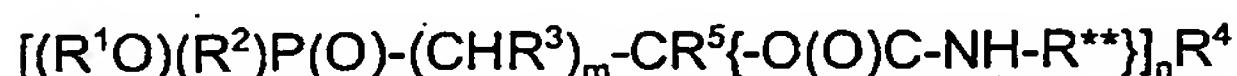
n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei dann, wenn n mehr als 1 ist, R^4 nicht Wasserstoff sein darf.

11. Phosphinat nach Anspruch 10 mit der Formel (VII):



(VII)

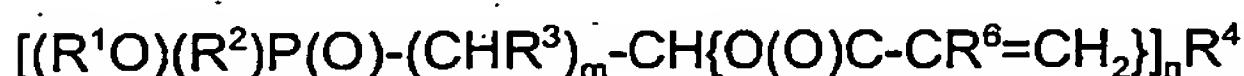
oder der Formel (X)



(X)

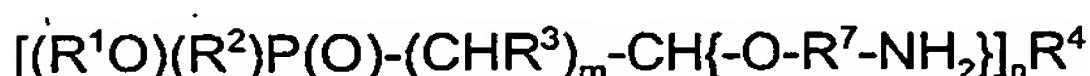
worin R^{**} der oben als Bestandteil von R^* genannte, organisch einbindbare Rest ist und die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) angegebene Bedeutung besitzen.

12. Phosphinat nach Anspruch 11 mit der Formel (VI)



(VI)

oder mit der Formel (IX)



(IX)

oder mit der Formel (XI)



(XI)

worin

R^6 Wasserstoff oder Methyl ist, R^7 für eine ggf. substituierte Alkylen- oder Arylengruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, worin die Kohlenstoffkette ggf. durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom unterbrochen sein kann, R^8 gleich oder verschieden sein kann und ggf. substituiertes Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy mit vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen für arylfreie Gruppen und vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen für arylhaltige Gruppen ist und die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) angegebene Bedeutung

und

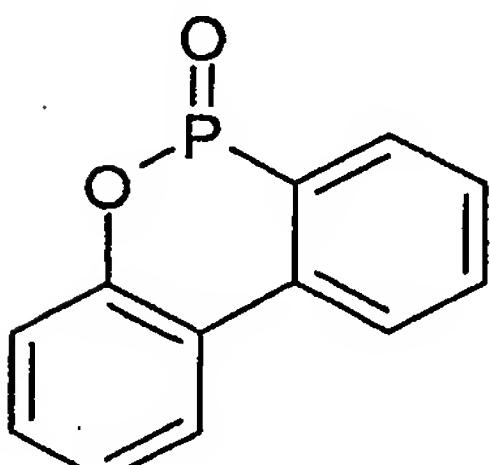
die übrigen Reste und Indices die für Formel (V) angegebene Bedeutung besitzen.

13. Phosphinat nach einem der Ansprüche 10 bis 12, worin m null ist.

14. Phosphinat nach einem der Ansprüche 10 bis 13, worin m 1 ist und R^3 Wasserstoff ist.

15. Phosphinat nach einem der Ansprüche 10 bis 14, worin R^1 Phenyl ist und R^2 ein Alkoxid, vorzugsweise Methoxid oder Ethoxid ist.

16. Phosphinat nach einem der Ansprüche 10 bis 14, worin $(R^1O)(R^2)P(O)$



ist.

17. Verwendung eines Phosphinates der Formel (V) wie in einem der Ansprüche 10 bis 16 definiert als Bestandteil eines Polymeren, wobei die Einbindung der Verbindung mit der Formel (V) in dieses Polymer über die organisch einbindbare Gruppe OR^* erfolgt.

18. Copolymerisat, erhalten durch Copolymerisation eines Phosphinates der Formel der Formel (I),



(I)

worin:

R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen,
 R^3 und R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl oder Alkylarylalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
 R^4 Wasserstoff oder ein organischer Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom darstellt, der n-fach mit dem phosphorhaltigen Rest substituiert ist und ggf. weitere Substituenten trägt, wobei im Rest R^4 dann, wenn er mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, benachbarte Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette durch Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Aminogruppen unterbrochen sein können,
 m gleich 0 oder 1 ist und
 n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, wobei dann, wenn n mehr als 1 ist, R^4 nicht Wasserstoff sein darf, über eine Veresterung der freien Hydroxygruppe(n) oder durch Umsetzung dieser Gruppe(n) zu einer oder mehreren Urethangruppe(n)
und/oder eines Phosphinates der Formel (V):



worin:

OR^* ein eine Estergruppe oder eine Urethangruppe enthaltender und über diese Gruppe an den Rest des Moleküls gekoppelter, in ein organisches Polymer einbindbarer Rest ist und die übrigen Reste und Indices wie für Formel (I) definiert sind,
mit einem oder mehreren weiteren Monomeren, Oligomeren oder Polymeren.

19. Cyanatharz, Polyurethan oder Polyester, erhalten unter Verwendung mindestens eines Phosphinates der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert.
20. Cyanatharz, Polyurethan oder Polyester nach Anspruch 19, wobei in Formel (I) n mehr als 1 ist.
21. Additions- oder Kondensationspolymerisat, erhalten unter Verwendung mindestens eines Phosphinates der Formel (V) wie in Anspruch 10 oder einem davon abhängigen Anspruch definiert.
22. Additions- oder Kondensationpolymerisat nach Anspruch 21, wobei in Formel (V) n mehr als 1 ist.
23. Poly(meth)acrylat nach Anspruch 21 oder 22, erhalten unter Verwendung mindestens eines Phosphinates der Formel (VI) wie in Anspruch 12 definiert.
24. Kieselsäureheteropolykondensat nach Anspruch 21 oder 22, erhalten unter Verwendung eines Phosphinates der Formel (XI) wie in Anspruch 12 definiert.
25. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (VII)



wie in Anspruch 11 definiert, worin ein Phosphinat der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert unter Veresterungsbedingungen mit einer Carbonsäure mit der Formel $R^{**}-C(O)OH$ oder einer aktivierten Form dieser Säure umgesetzt wird.

26. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (VIII)

$$[(R^1O)(R^2)P(O)-(CHR^3)_m-CR^5\{-O-R^{**}\}]_nR^4 \quad (VIII)$$

wie in Anspruch 11 definiert, worin ein Phosphinat der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert mit einem Alkalimetall umgesetzt und das entstandene Metallalkoholat mit einem Halogenid der Formel $R^{**}Hal$ mit Hal gleich Cl , Br , I zur Reaktion gebracht wird.

27. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (X)

$$[(R^1O)(R^2)P(O)-(CHR^3)_m-CR^5\{-O(O)C-NH-R^{**}\}]_nR^4 \quad (X)$$

wie in Anspruch 11 definiert, worin ein Phosphinat der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert mit einem Isocyanat umgesetzt wird.

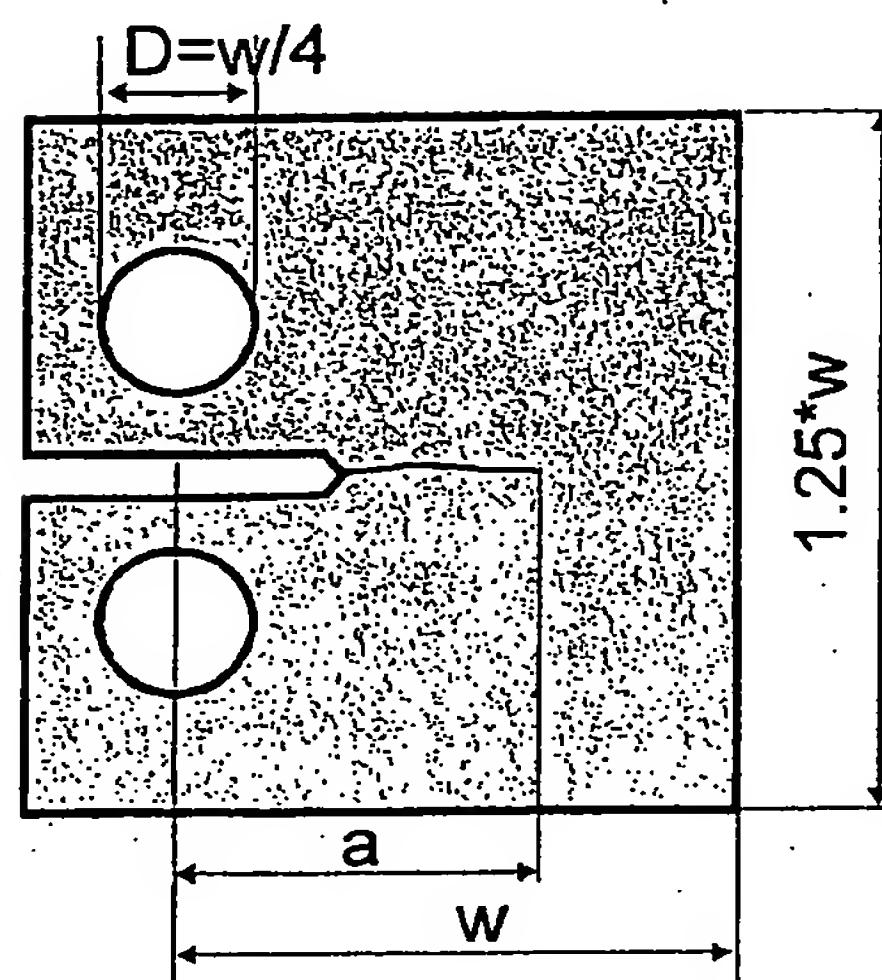
27/29

DE 103 59 269 A1 2005.07.14

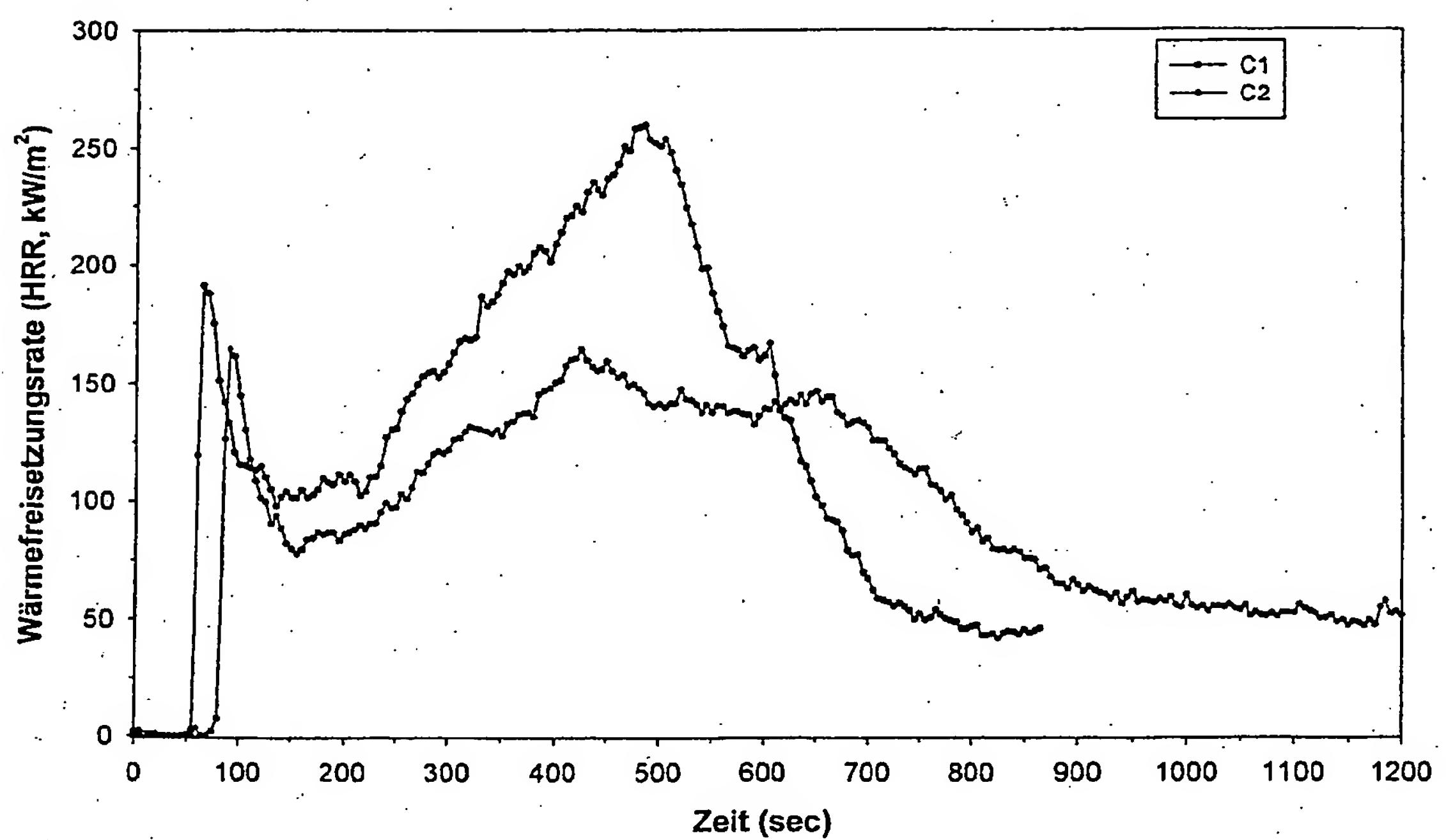
anat der Formel R**-NCO zur Reaktion gebracht wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1



FIGUR 2

Cone-Kalorimetermessung (Wärmefreisetzung gegen Zeit)
der Reaktivharze C1 und C2.